

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Nanotechnologie

Dopace kompozitu kaolinit/TiO₂ dusíkem

Nitrogen dopped composite kaolinite/TiO₂

Student:

Petra Vilímová

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.

Ostrava 2012

Zadání bakalářské práce

Student: **Petra Vilímová**
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie
Téma: Dopace kompozitu kaolinit/TiO₂ dusíkem
Nitrogen doped composite kaolinite/TiO₂

Zásady pro vypracování:

Cílem bakalářské práce je připravit a následně charakterizovat dusíkem dopované kompozity kaolinit/TiO₂ za účelem posunu fotodegradační aktivity těchto kompozitů do viditelné oblasti.

Teoretická část zahrnuje zpracování literární rešerše v těchto oblastech:

1. Oxid titaničitý a jeho využití v oblasti fotokatalýzy.
2. Dopace oxidu titaničitého s cílem posunu jeho fotodegradační aktivity do viditelné oblasti.
3. Vybrané metody charakterizace nanomateriálů (RTG, SEM, TG/DTA).

Praktická část zahrnuje provedení následujících experimentů:

1. Příprava dusíkem dopovaných kompozitů kaolinit/TiO₂.
2. Charakterizace připravených dusíkem dopovaných kompozitů.

Description:

The aim of the bachelor work is preparation and characterization of nitrogen doped composite kaolinite/TiO₂ with the attempt to shift its photodegradation activity to visible region.

The theoretical part comprises elaboration of literature search covering these areas:

1. Titanium dioxide and its utilization in photocatalysis.
2. Possibilities for shifting the photodegradation activity of TiO₂ towards the visible region.
3. Selected methods for the characterization of nanomaterials (XRD, SEM, TG/DTA).

Experimental part comprises:

1. Preparation of nitrogen doped composites kaolinite/TiO₂.
2. Characterization of prepared nitrogen doped composites.

Seznam doporučené odborné literatury:

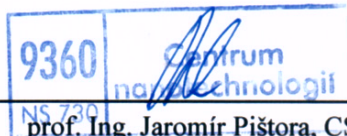
1. CARP, O.; HUISHMAN, C. L.; KELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 2004, roč. 32, s. 33-177.
2. DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. Surface Science Report, 2009, roč. 48, s. 53-229.
3. Další články v mezinárodních odborných časopisech.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

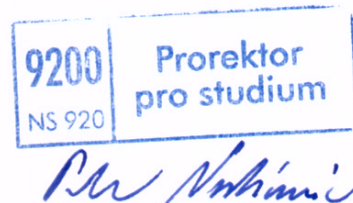
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Vlastimil Matějka, Ph.D.**

Datum zadání: 2. 11. 2011

Datum odevzdání:


prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry




prof. Ing. Petr Noskovič, CSc.
prorektor pro studium

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Dopace kompozitu kaolinit/TiO₂ dusíkem“ vypracovala zcela samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a že všechny použité podklady a literární zdroje jsem správně a úplně citovala.

V Ostravě

.....

.....

Petra Vilímová

Prohlášení o využití výsledků mé práce

Prohlašuji, že

- byla jsem seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé bakalářské práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnou licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě

.....

.....

Petra Vilímová

Adresa trvalého pobytu: Bukovanského 823/14, 7100 00, Ostrava - Slezská Ostrava



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Bibliografická citace

VILÍMOVÁ, Petra. *Dopace kompozitu kaolinit/TiO₂ dusíkem*. Ostrava, 2012. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Ing. Matějka Vlastimil, Ph.D.

Poděkování

Tato práce byla vypracována s podporou projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR.

Za ochotu, trpělivost, věnovaný čas při řešení zadané problematiky a příkladné vedení mé bakalářské práce bych chtěla poděkovat především Ing. Vlastimilu Matějkovi, Ph. D., dále své rodině a kamarádům za podporu během studia a v neposlední řadě také Mgr. Pavlíně Peikertové.

ABSTRAKT

Bakalářská práce popisuje přípravu dusíkem dopovaného směsného fotokatalyzátoru kaolinit/TiO₂, který byl přichystán tepelným zpracováním mechanicky homogenizované směsi práškového kompozitu kaolinit/TiO₂ a práškové močoviny. Směs byla kalcinována při teplotách 300, 400, 500 a 600°C a připravené vzorky byly charakterizovány s použitím infračervené spektrometrie (FTIR), rentgenové difrakční analýzy (XRD), skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a energiově disperzní rentgenové spektrometrie (EDX). Fotoaktivita připravených dusíkem dopovaných vzorků byla porovnávána s fotoaktivitou čistého kompozitu kaolinit/TiO₂. Experiment je založen na fotokatalytickém rozkladu organického barviva acid oranže 7 v kapalně fázi působením viditelného záření. Úbytek koncentrace barviva v daném časovém intervalu je u směsí obsahujících dusík výraznější, než u čistého kompozitu. Díky přítomnosti dusíku ve struktuře TiO₂ vykazuje dusíkem dopovaný katalyzátor fotokatalytickou účinnost pod viditelným spektrem.

Klíčová slova: TiO₂, anatas, fotoaktivita, kaolinit, dopace

ABSTRACT

Bachelors's thesis describes preparation of N-doped photocatalytic system kaolinite/TiO₂, which was prepared via thermal treatment of the mechanically homogenized mixture of composite kaolinite/TiO₂ and urea. The mixture was calcinated at temperatures 300, 400, 500 and 600°C and prepared samples were characterized using infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Photoactivity of prepared nitrogen composite was compared with pure composite kaolinite/TiO₂. Experiment is based on photocatalytic degradation of organic dye acid orange 7 in a liquid phase under irradiation with visible light. Decrease in dye concentration in a given time interval using composite containing nitrogen is greater than that of pure composite. Due to doping of nitrogen in the structure TiO₂ nitrogen doped catalyst shows photocatalytic activity under visible light.

Key words: TiO₂, anatase, photoactivity, kaolinite, doping

OBSAH

1. ÚVOD	10
2. TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1. Oxid titaničitý (TiO_2)	11
2.1.1. Fotoaktivita	14
2.1.1.1. Fotokatalýza	15
2.1.1.2. Fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita	17
2.1.1.3. Antibakteriální vlastnosti	19
2.1.2. Nanostrukturovaný TiO_2	19
2.1.2.1. Výroba nano- TiO_2	20
2.1.2.2. Využití nano- TiO_2	21
2.2. Dopovaný TiO_2	22
2.2.1. Dusík	23
2.2.1.1. Výroba N- TiO_2	24
2.2.1.2. Použití N- TiO_2	25
2.2.2. Ostatní dopanty	25
2.2.2.1. Síra	26
2.2.2.2. Železo	26
2.2.2.3. Stříbro	27
2.3. Vybrané metody charakterizace nanomateriálů	27
2.3.1. Metody studia chemického a fázového složení	27
2.3.1.1. Metody využívající rentgenové záření	28
2.3.1.2. Infračervená spektrometrie	29
2.3.2. Metody pozorování nanočástic	30
2.3.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie	30
2.3.2.2. Transmisní elektronová mikroskopie	31
2.3.3. Stanovení fotodegradační aktivity	32
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
3.3. Postup práce dopace kompozitu KATI dusíkem	34
3.3.1. Charakterizace použitých materiálů	34
3.3.2. Zpracování použitých materiálů	35
3.4. Použité metody charakterizace	38
3.4.1. Infračervená spektroskopie	38

3.4.2.	Skenovací elektronová mikroskopie, elektronově disperzní RTG spektrometrie ..	40
3.4.3.	RTG difrakční analýza.....	42
3.5.	Stanovení fotodegradační aktivity	43
4.	ZÁVĚR.....	49
5.	CITOVANÁ LITERATURA.....	51

Seznam použitých značek a symbolů

2D – dvourozměrné rozlišení

AO7 – acid oranž 7

BG – zakázaný pás energie

CB – vodivostní pás

EDX – energiově disperzní rentgenová spektrometrie

FTIR – infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

PVD – fyzikální depozice z plynné fáze

RTG záření – rentgenové záření

SEM – skenovací elektronová mikroskopie

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

UV záření – ultrafialové záření

VB – valenční pás

WDX – vlnově disperzní rentgenová spektrometrie

XRD – rentgenová difrakční analýza

XRFS – rentgenová fluorescenční spektrometrie

1. ÚVOD

Prohlubování znalostí a rozvoj v oblasti vědy a techniky má za následek, že se lidská společnost stále vyvíjí a zdokonaluje. S těmito změnami souvisí řada pozitiv, jako je objevování stále nových poznatků a nápadů či zlepšování současných technologií v různých vědních oborech, např. nanotechnologiích, mikroelektronice, astronomii apod. Tyto inovace mohou přinést řešení různých problémů, se kterými se lidstvo potýká již dlouhou dobu.

V současnosti je jedním z největších globálních problémů znečišťování životního prostředí. Přijatelné řešení tohoto zásadního problému by mohlo přinést využití fotokatalýzy a velmi perspektivního fotoaktivního materiálu zvaného oxid titaničitý (TiO_2).

Oxid titaničitý je netoxická sloučenina vykazující fotodegradační schopnosti, jehož podstata spočívá v tom, že při aktivaci UV zářením dokáže díky fotokatalytickým účinkům rozkládat jak různé organické či anorganické nečistoty, tak také viry a bakterie, ideálně až na oxid uhličitý, vodu a další neškodné produkty. TiO_2 je používán zejména ve formě prášku pro čištění odpadních vod, vzduchu a likvidaci toxických látek. V dnešní době má mimo jiné široké využití v podobě tenkých vrstev a filmů nanášených přímo na různé povrchy, jež pak vykazují samočistící a antibakteriální vlastnosti. S fotokatalýzou úzce souvisí další vlastnost TiO_2 , tzv. superhydrofilita neboli vysoká smáčivost povrchu, zajišťující odolnost proti mlžení např. u skel a zrcadel.

Oxid titaničitý má však svým způsobem jednu nevýhodu, pro inicializaci jeho fotoaktivity musí být aktivován UV zářením tvořící pouze nepatrnou část spektra dopadajícího slunečního světla. Z tohoto důvodu se výzkum zaměřuje na modifikaci struktury TiO_2 různými dopanty, převedení fotoaktivity TiO_2 do viditelné oblasti a vytvoření fotokatalyzátoru s ještě efektivnějšími účinky a vlastnostmi.

Cílem této bakalářské práce je prostudovat a zpracovat doporučené materiály na téma fotoaktivita oxidu titaničitého a následně připravit a charakterizovat dusíkem dopovaný kompozit kaolinit/ TiO_2 .

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Oxid titaničitý (TiO₂)

Oxid titaničitý (TiO₂) je chemická sloučenina titanu a kyslíku. Jedná se o nejznámější sloučeninu titanu patřící do skupiny oxidů přechodných kovů.

Titan je sedmý nejrozšířenější kov a devátý nejrozšířenější prvek na světě se zastoupením asi 0,63 hm.% v zemské kůře. Jedná se o šedý až stříbřitě bílý, lehký kov, mezi jehož významné vlastnosti patří vysoká tvrdost, odolnost a chemická stálost. Byl objeven roku 1791 a v přírodě se nachází především vázaný v horninách a sedimentech ve formě různých minerálů, hlavně ilmenitu (titaničitan železnatý - FeTiO₃) a rutilu (oxid titaničitý - TiO₂). Největší množství titanu se vyskytuje právě ve formě oxidu titaničitého [1, 2].

TiO₂ krystaly existují ve dvou hlavních modifikacích: rutil a anatas. Zatímco rutil se jako bílý pigment, tzv. titanová běloba, průmyslově vyrábí a používá již dlouhou dobu, aplikace založené na specifických vlastnostech nanokrystalického anatasu se začínají rozvíjet teprve v současnosti. Vedle těchto dvou tetragonálních modifikací se může TiO₂ vyskytovat ve formě brookitu (ortorombická mřížka) a TiO₂ (B) (monoklinická mřížka) [1, 13].

Chemické složení rutilu, anatasu a brookitu je zcela totožné ($M = 79,88 \text{ g.mol}^{-1}$). Tyto minerály se však od sebe liší hlavně strukturou a to ve spojení jednotlivých TiO₂⁶⁻ oktaedrů, následně vytvořenými oktaedrickými sítěmi a s tím souvisejícími fyzikálními vlastnostmi, které jsou porovnány v tabulce (Tab. 2.1) [1, 3, 4, 5].

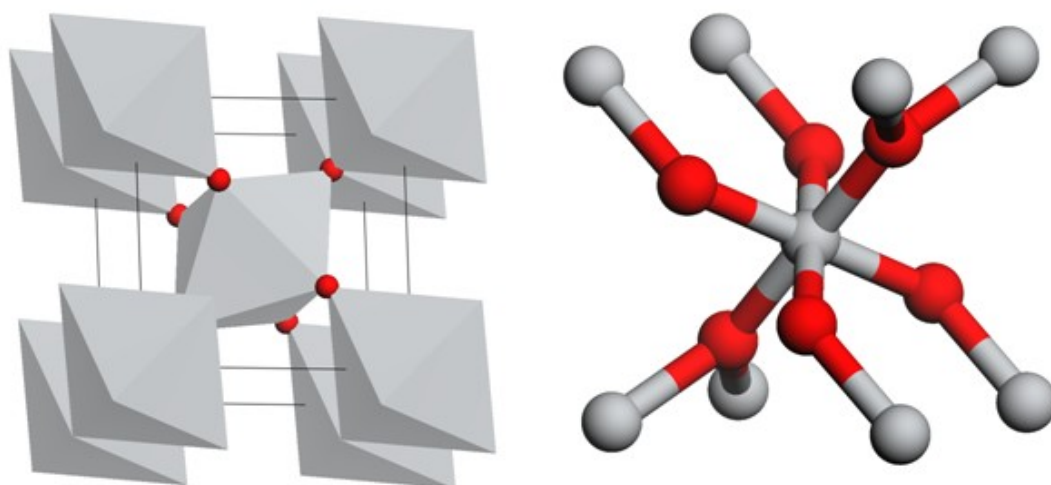
Tab. 2.1 Krystalová struktura a vybrané fyzikální vlastnosti modifikací TiO₂ [3, 4, 5]

		Rutil	Anatas	Brookit
Krystalografická soustava		tetragonální	tetragonální	ortorombická
Mřížové parametry	a (nm)	0,4594	0,3776	0,9166
	b (nm)	0,4594	0,3776	0,5436
	c (nm)	0,2959	0,9486	0,5436
	$\alpha = \beta = \gamma (^{\circ})$	90	90	90
Objem elementární buňky (nm ³)		0,0624	0,1353	0,2706

Pokračování Tab. 2.1 ze strany 11

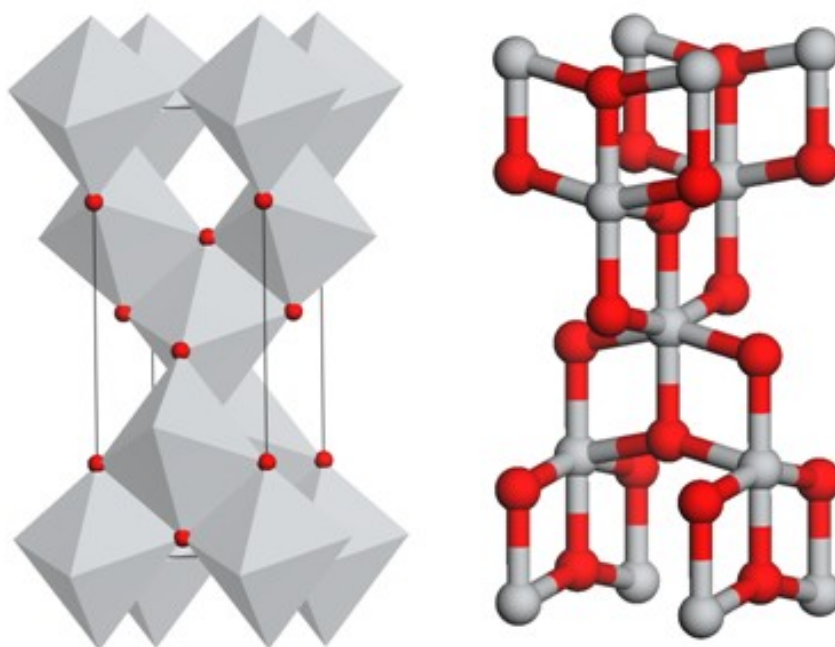
Hustota (g.cm^{-3})	4,26	3,90	4,17
Bod tání ($^{\circ}\text{C}$)	1853	transformace v rutil	transformace v rutil
Index lomu	2,7	2,5	2,6
Tvrдость	6,0 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Šířka zakázaného pásu (eV)	3,0	3,2	3,1

Rutil (Obr. 2.1) představuje nejstabilnější formu oxidu titaničitého TiO_2 . Jedná se o bílý prášek stálý při vysokých teplotách. Používá se především jako již dříve zmíněný bílý pigment, přičemž ve 20. století začal v různých odvětvích průmyslu nahrazovat do té doby používané toxické oxidy olova, zejména při výrobě průmyslových barev a plastů, dále pak našel uplatnění v papírenském, potravinářském či farmaceutickém průmyslu. Díky svému vysokému indexu lomu a propustnosti viditelného spektra záření se využívá k tvorbě optických vrstev. Rutil má vysokou dielektrickou konstantu a na Mohsově stupnici poměrně vysokou tvrdost, což vede k aplikacím v ochranném povlakování a mikroelektronice. Z pohledu možného využití v oblasti fotokatalýzy je jeho nevýhodou, že oproti anatasu má nižší fotokatalytické účinky [1, 3, 8].



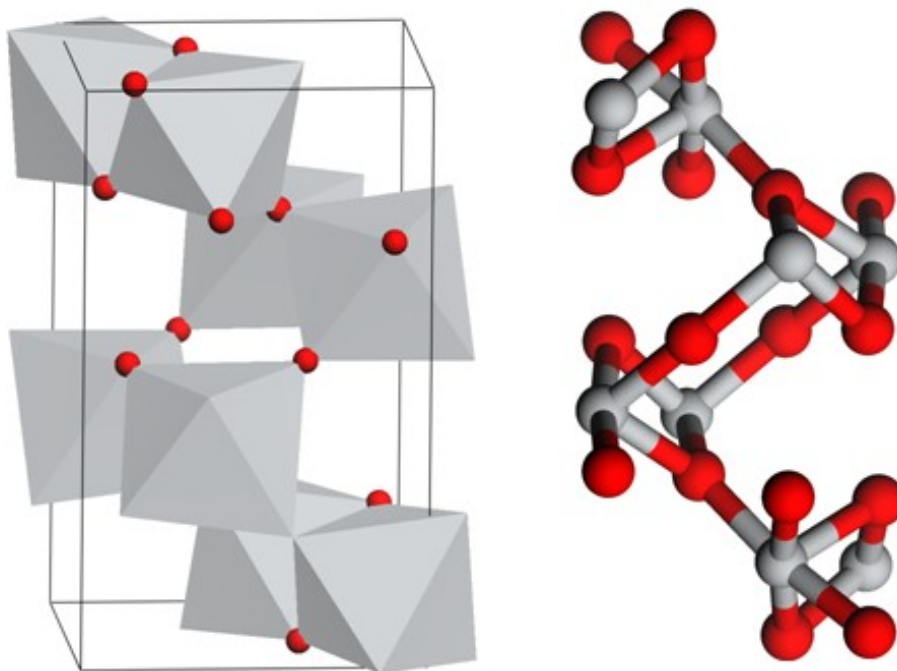
Obr. 2.1 Krystalová struktura rutilu, ● Ti ● O

Anatas (Obr. 2.2) je další významnou modifikací TiO_2 . Je stabilní při nižších teplotách a při teplotě vyšší jak 600°C se přeměňuje na rutil. Jedná se o nejznámější polovodičový fotokatalyzátor charakteristický jeho vysokou fotoaktivitou. Anatas se vyznačuje vysokým redoxním potenciálem, takže je schopen v excitovaném stavu oxidovat vodu za vzniku hydroxylových radikálů a rovněž může přímo oxidovat některé organické látky. Díky této vlastnosti je hlavní přísadou různých fotokatalytických nátěrů, cementů, okenních skel, glazur apod. Tyto materiály následně vykazují dezinfekční a samočistící schopnosti, o čemž bude podrobnější zmínka v následujících kapitolách [4, 6].



Obr. 2.2 Krystalová struktura anatasu, ● Ti ● O

Brookit (Obr. 2.3) je charakteristický tím, že jeho dipyramidální krystaly jsou často zploštělé a mají tvar tabulek. Tato modifikace se však hojně nevyskytuje a pro výzkum a aplikace jsou významnější rutil a anatas [1].



Obr. 2.3 Krystalová struktura brookitu, ● Ti ● O

2.1.1. Fotoaktivita

Fotoaktivita je jednou z technologicky nejatraktivnějších vlastností vybraných typů materiálů. Vznik párů elektron-díra zprostředkovaný světelným zářením, buď v samotném TiO_2 , nebo v absorbovaných molekulách, následovaný elektronovými přechody a chemickými reakcemi, jsou základem pro aplikaci TiO_2 jako fotoaktivního materiálu v mnoha průmyslových odvětvích. Intenzivní výzkum fotoaktivity započal v 70. letech 20. století. Tento prvotní impuls byl iniciován Fujishimovým a Hondovým objevem fotokatalytického rozkladu vody na vodík a kyslík působením UV záření [2, 8].

Mezi nejdůležitější fotoaktivní vlastnosti TiO_2 patří zejména fotokatalýza a superhydrofilita. Následující diagram (Diagram 2.1) zobrazuje možnost využití těchto vlastností [12].

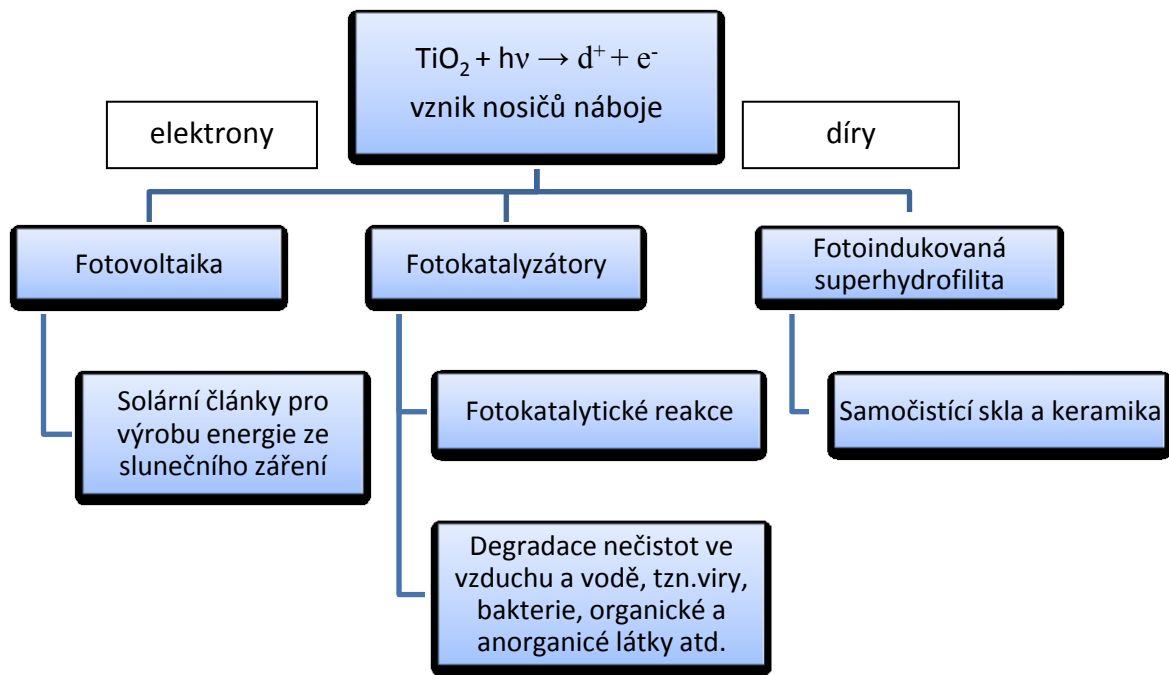


Diagram 2.1 Využití vlastností TiO₂, upraveno podle [14]

2.1.1.1. Fotokatalýza

Fotokatalýza je chemický proces, při němž dochází k urychlení chemické reakce za přítomnosti určitého katalyzátoru aktivovaného ozářením světlem určité vlnové délky. Proto v tomto případě mluvíme o tzv. fotokatalyzátorech. Mimo jiné mohou katalyzátory chemické reakce nejen urychlovat, ale také umožňují vyvolat reakce, jež by bez působení katalyzátorů vůbec neprobíhaly.

Oxid titaničitý, především ve formě anatasu, je charakteristický polovodičový fotokatalyzátor a jako každý polovodič má svůj zakázaný pás energie (BG – z angl. Band Gap) nacházející se mezi valenčním (VB – z angl. Valenc Band) a vodivostním pásem (CB – z angl. Conductive Band). Velikost zakázaného pásu je důležitá charakteristika polovodičů a udává minimální potřebnou energii fotonu elektromagnetického záření pro překonání tohoto pásu a vyrazení elektronu z valenční slupky do vodivostní. Energie fotonu se může určit z jednoduchého vzorce (2.1):

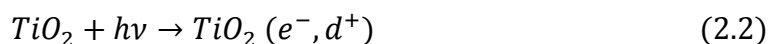
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence záření, c je rychlost světla a λ je vlnová délka fotonu.

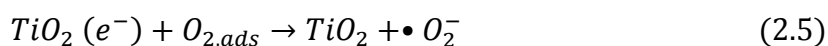
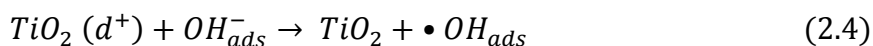
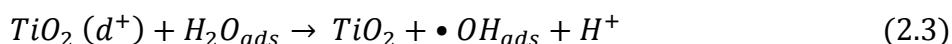
Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1.1., oxid titaničitý ve formě anatasu vykazuje vyšší fotoaktivitu než rutilová forma, a to z důvodů rozdílné struktury jejich energetických pásů. Velikost zakázaných pásů se liší pouze o 0,2 eV, pro anatas je 3,2 eV a pro rutil 3,0 eV, avšak vodivostní pás anatasové formy má vyšší energie, což ve výsledku znamená zvýšení redukčního charakteru elektronů potřebného pro vytváření volných radikálů, o kterých bude zmínka níže.

Víme-li, že šířka zakázaného pásu anatasu je 3,2 eV, následným výpočtem ze vzorce (2.1) určíme limitní vlnovou délku fotonu, jež je v tomto případě 388 nm. Tato vlnová délka odpovídá UV oblasti elektromagnetického záření [8].

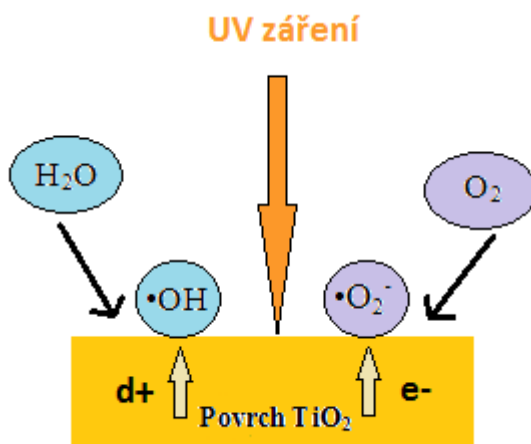
Princip fotokatalýzy spočívá v tom, že po ozáření polovodiče světlem vhodné vlnové délky (UVA, < 388 nm) dochází k absorpci fotonu a přechodu elektronu (e^-) z valenčního pásu do vodivostního, přičemž ve valenčním pásu zůstává kladně nabitá díra (d^+), podle reakce (2.2).



Tento proces se nazývá fotogenerace páru elektron-díra. Pokud však není v přítomnosti vhodný akceptor elektronu či díry, dojde k rekombinaci tohoto generovaného páru, vzniklá energie je rozptýlena ve formě tepla a k fotokatalýze nedochází. V opačném případě se rekombinaci zabrání a následuje série redoxních reakcí fotokatalýzy (2.3 - 2.5).

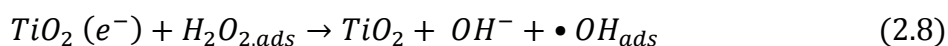
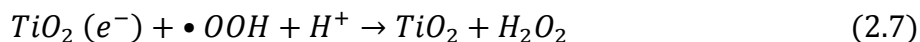
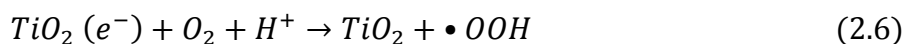


Kladně nabitá díra má sama o sobě silně oxidační charakter a reaguje-li s molekulou vody (např. ze vzdušné vlhkosti), vzniká hydroxylový radikál, jenž je nejznámějším oxidačním činidlem, a vodíkový proton. Druhý z páru, elektron, který má oproti díře redukční charakter, reaguje s molekulou kyslíku za vzniku superoxidového radikálu (Obr. 2.4).



Obr. 2.4 Fotokatalytický vznik hydroxylového a superoxidového radikálu, upraveno podle [13]

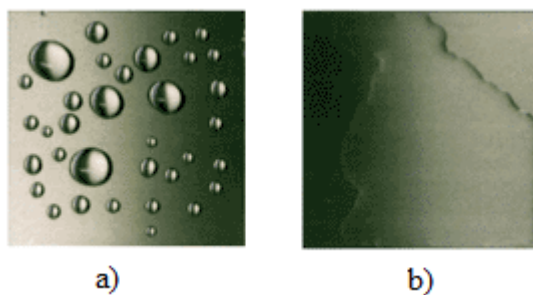
Jsou-li ve vodě přítomny hydroxylové skupiny OH^- a jejich radikály $\bullet\text{OH}$, pak je přítomný i proton H^+ , který reakcí s kyslíkem může tvořit peroxidový radikál $\bullet\text{OOH}$. Ten reakcí s dalším protonem produkuje peroxid vodíku H_2O_2 , jenž stejně jako radikály $\bullet\text{OH}$ dokáže rozkládat organické sloučeniny. Navíc se reakcí s elektronem zpětně rozkládá za vzniku hydroxylových skupin OH^- a $\bullet\text{OH}$ podle reakcí (2.6 - 2.8) [1, 2].



Tyto reakce jsou prvním a základním krokem při fotokatalytické degradaci. Vzniklé radikály mohou oxidovat a tím odbourávat samotné organické či anorganické látky, viry, bakterie apod. ideálně až na oxid uhličitý (CO_2), vodu (H_2O), neškodné meziproducty a anorganické anionty, v závislosti na okolních podmínkách [13, 14].

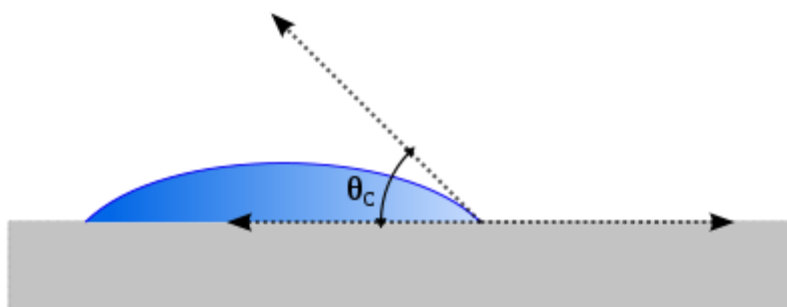
2.1.1.2. Fotokatalyticky indukovaná superhydrofilita

TiO_2 má, stejně jako jiné oxidy kovů, hydrofobní charakter. Vysrážená vodní pára na něm tvoří oddělené kapičky (Obr. 2.5 a)). Avšak ozáření povrchu TiO_2 UV zářením může způsobit tzv. fotoindukovanou superhydrofilitu povrchu, což znamená, že se oxid titaničitý stane silně hydrofilním, vodní kapky se na něm spojí a vytvoří průhledný film, po kterém další voda či olej snadno steče (Obr. 2.5 b)).



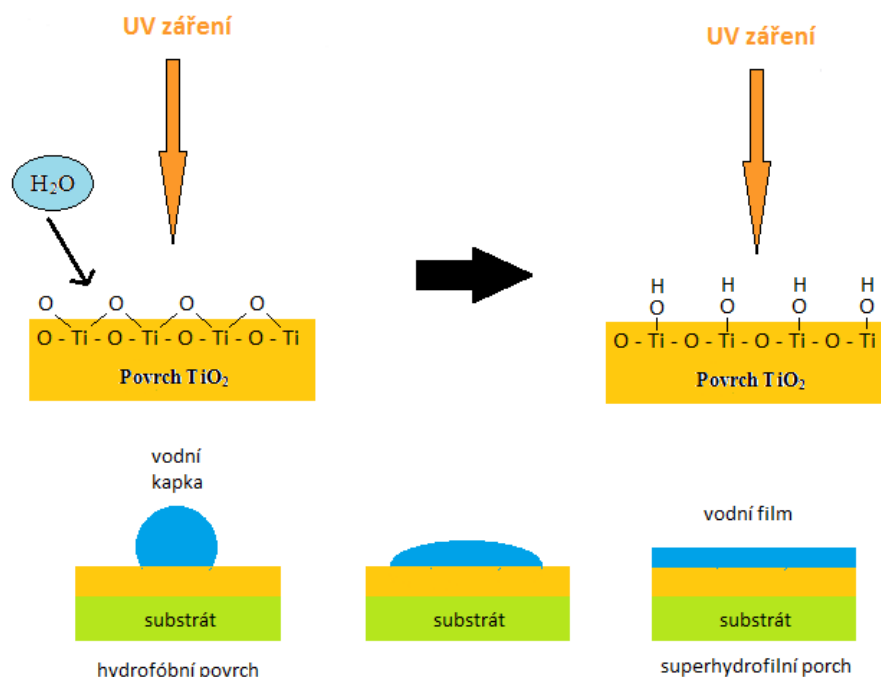
Obr. 2.5 a) Hydrofóbní povrch b) Superhydrofilní povrch [16]

Hydrofilní charakter má povrch tehdy, je-li kontaktní úhel mezi kapkou vody a povrchem v rozmezí $10^\circ - 20^\circ$ (Obr. 2.6). Je-li tento úhel menší, stává se povrch superhydrofilním. Dochází tedy k rozšíření fotokatalytické aktivity tak, že kontaminující látka na povrchu substrátu opatřeného fotoaktivní vrstvou TiO_2 bude buď fotomineralizována, nebo smyta vodou [1, 9, 13, 14].



Obr. 2.6 Znázornění kontaktního úhlu θ_c mezi povrchem a kapkou vody, upraveno podle [9]

Princip superhydrofilicity je obdobný jako u fotokatalýzy, kdy musí nejdříve dojít k osvětlení UV zářením a vzniku páru elektron-díra. Superhydrofilita dále zahrnuje redukci kationtů Ti^{4+} na Ti^{3+} excitovanými elektrony a současně zachycení kladných děr v mřížových pozicích. Takovéto zachycené díry oslabují vazbu mezi Ti a O, způsobují odtrhnutí atomu kyslíku, vytvoření vakance a následnou adsorpci molekuly vody, tzn. po rozkladu vody se na vakanci naváže hydroxylová skupina OH^- (Obr. 2.7). Se vzrůstající chemisorpcí OH^- skupin se zvyšují van der Waalsovy síly a vodíkové vazby mezi molekulami vody H_2O a OH^- , na substrátu dojde k vytvoření tenkého „vodního filmu“ a povrch se stává superhydrofilním [1, 11].



Obr. 2.7 Princip fotokatalyticky indukované superhydrofility, upraveno podle [13]

2.1.1.3. Antibakteriální vlastnosti

S fotokatalytickými reakcemi souvisí také antibakteriální schopnost oxidu titaničitého rozkládat různé bakterie, mikroby, viry, ale i toxiny.

Hlavní rozdíl, v porovnání s jinými antibakteriálními materiály (např. nanočásticemi stříbra), spočívá v tom, že fotokatalyzátor viry nejen zabíjí, nýbrž rozkládá i samotnou buňku. Fotokatalytický proces tedy probíhá i za podmínek, kdy je povrch TiO_2 pokrytý vrstvou mrtvých buněk a je tudíž účinnější než kterékoliv jiné antibakteriální činidlo.

Další výhodou TiO_2 je možnost rozkládat i typ toxinu zvaný endotoxin, jenž se uvolňuje v případě inaktivace bakterie *Escherichia coli*, způsobující vysoké horečky a v určitých případech i smrt [8].

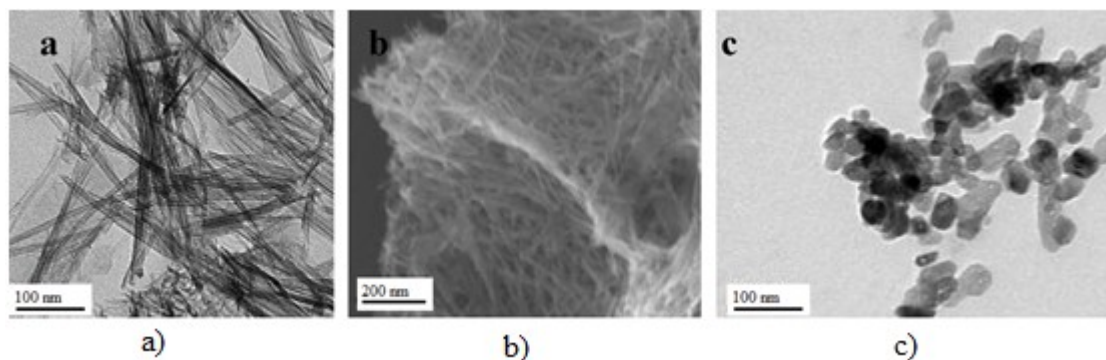
2.1.2. Nanostrukturovaný TiO_2

Energie pásové struktury, fotofyzikální, fotochemické a povrchové vlastnosti jsou u nanočástic TiO_2 poměrně odlišné a jsou způsobené kvantovou velikostí a působením kvantových sil [7].

Jak klesá velikost částic, očekává se pozvolný přechod z polovodičových na molekulární vlastnosti. Tento kvantovací efekt (mikročástice → koloid → nanočástice) se stane zjevným, když velikost polovodičových částic dosáhne velikosti de Broglieho vlnové délky nosičů náboje, která leží mezi 5 a 25 nm, individuálně pro každý polovodič. V nanočásticích jsou vlnové funkce nosičů náboje rozloženy přes celý povrch polovodičové částice, takže aby reagovaly se vzorkem přítomným na povrchu, nemusí již dále difundovat.

Další kvantový efekt zapříčiňuje změnu v zakázaném pásu a to zvýšením absorpční hrany vedoucí k posílení redoxního potenciálu fotogenerovaných elektronů. Ve srovnání s makro a mikročásticemi tedy nanočástice vykazují vyšší fotokatalytickou aktivitu. Na druhou stranu, zvyšující se potenciál je škodlivý pro absorpci fotonů blízkého UV záření a také podporuje rekombinaci páru elektron-díra v důsledku vzrůstající elektrostatické interakce mezi nimi. Negativní vliv na fotoaktivitu mají také defekty a nepříznivý povrch nanočástic spojené s metodami jejich přípravy.

Nanostrukturovaný TiO_2 může velmi snadno vytvářet struktury všech druhů a velikostí. TiO_2 může být připraven ve formě prášků, krystalů nebo tenkých filmů, také ve tvaru tyčinkovitém, sférickém, mezoporézním, vřeténkovitém atp. ve velikostech samotných částic od pár nanometrů do několika mikrometrů (Obr. 2.8) [1, 2].



Obr. 2.8 snímky z elektronových mikroskopů, a) b) TiO_2 nanotrubičky, c) TiO_2 nanočástice, upraveno podle [19]

2.1.2.1. Výroba nano- TiO_2

Způsob aplikace TiO_2 závisí na velikosti částic, krystalografické struktuře, morfologii, vnitřní porositě a acidobazických vlastnostech. Mnoho výzkumů je zaměřeno na syntézu

nanočástic TiO_2 jednotného tvaru s kontrolou jejich velikosti v nanometrickém měřítku. Velikost specifického povrchu částic je jednou z nejdůležitějších charakteristik hrající hlavní roli při absorpci molekul na povrchu fotokatalyzátoru [7].

Mezi nejvýznamnější způsob přípravy nanočástic TiO_2 patří metoda sol-gel. Touto cestou se připravují čisté tenké vrstvy a prášky ve vysokých homogenních koncentracích. Mezi nejpoužívanější prekurzory pro jejich výrobu patří etanolát titanu ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$), isopropoxid titanu ($\text{Ti}(\text{Oi-Pr})_4$), butoxid titanu ($\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$) nebo chlorid titaničitý (TiCl_4). Technika sol-gel je založena na transformaci kapalného systému (koloidní sol) v pevnou fázi (gel) a dá se použít v kombinaci s dalšími metodami, např. hydrotermálními, za vzniku nových a efektivnějších fotokatalytických materiálů [7, 14, 17].

Dalšími metodami jsou termální syntézy, kdy jsou voda (hydrotermální syntéza) nebo organické médium (solvotermální syntéza) společně s nerozpustným prekurzorem TiO_2 zahřáté na vysoké teploty (vyšší jak 250°C). Růst nanočástic probíhá v tzv. autoklávu, kde se u dna, kde je nejvyšší teplota a tlak, vytváří z prekurzoru nasycený roztok, ve kterém probíhají chemické reakce a produkují se výsledné krystaly ve formě prášků. Jako zdroj pro hydrotermální syntézy jsou častou využívané nerozpustné prekurzory titanylsulfát (TiOSO_4), butoxid titanu ($\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$) a další [14, 17].

V neposlední řadě je třeba zmínka o depozici z kapalné fáze. Tato metoda zahrnuje vytváření tenkých filmů TiO_2 přímo na povrchu substrátu za použití primárních vodných roztoků, jako jsou roztok hexafluortitaničitanu amonného $[(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6]$ a kyseliny borité (H_3BO_3), fluoridu titaničitého (TiF_4) a titanylsulfátu (TiOSO_4) dopovaného močovinou $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ [14].

Připravit fotoaktivní vrstvy TiO_2 je možno také pomocí magnetronového naprašování. Metoda patřící mezi PVD techniku (z angl. Physical Vapour Deposition) neboli fyzikální depozici z plynné fáze, zaručuje vznik rovnoměrných vrstev s dobrou adhezí a vysokou tvrdostí při relativně nízké depoziční teplotě [12].

2.1.2.2. Využití nano- TiO_2

Reakce založené na fotokatalytickém jevu se mohou využívat pro solární výrobu vodíku z vody, fotofixaci dusíku či fotodegradaci CO_2 (umělá fotosyntéza) [14].

Hlavní je však aplikace fotokatalýzy a fotoindukované superhydrofilicity u samočisticích materiálů používaných pro čištění budov, venkovního a vnitřního osvětlení, vzduchu, odpadních vod. Dále se využívá u skel a karosérií vozidel jako vrstva odolná proti zamlžování, při samosterilizaci nástrojů v nemocničních místnostech a jako protinádorová aktiva [8].

Další z fotoindukovaných jevů na povrchu katalyzátoru by mohlo být použití elektronů excitovaných z vodivostního pásu do vnějšího obvodu a následná produkce elektrické energie. Tento jev by mohl vést k výrobě fotovoltaických solárních článků vyrábějících energii ze záření určité vlnové délky [13, 14].

2.2. Dopovaný TiO_2

Jak již bylo dříve několikrát zmíněno, k fotoaktivaci čistého TiO_2 dochází jen působením UV záření. Toto záření tvoří pouze 3 - 4% dopadajícího slunečního světla. Abychom mohli využít TiO_2 jako fotokatalyzátoru, je potřeba aplikovat UV zdroje. Z tohoto důvodu se výzkum zaměřuje hlavně na jeden cíl, a to modifikovat TiO_2 tak, aby byl citlivý na viditelnou složku slunečního záření tvořící jeho podstatnou část. Tohoto posunu můžeme docílit zúžením zakázaného pásu nebo zvýšením separace elektronů a děr pomocí dopace různými ionty do struktury TiO_2 [18].

Částice TiO_2 mohou být dopovány ionty buď do substitučních, nebo do intersticiálních poloh. Důležitou roli při dopaci hraje charakter a koncentrace dopantu a následné tepelné zpracování. Se zvyšující se teplotou roste tendence k aglomeraci částic a tím klesá jejich specifický povrch, což celkovou fotoaktivitu nepříznivě ovlivňuje. K její souhrnné změně dochází také díky změnám ve schopnosti absorpce světelného záření fotokatalyzátoru, absorpční kapacitě molekul substrátu na povrchu fotokatalyzátoru a v mezifázovém přenosu náboje.

V prvním případě mohou být nanočástice TiO_2 dopovány kovovými ionty. Vzhledem k tomu, že dopované kationty působí jako „lapadla“, negativně ovlivňují životnost nosičů náboje, a to zvýšením rekombinace generovaného páru. *p*-dopování prvky s valencí nižší než Ti^{4+} (Al^{3+} , Cr^{3+} , ...) vytváří nadbytek elektronů, tedy akceptory centra rekombinace, a jako záporně nabitě částice přitahují kladné díry. Naopak při *n*-dopování prvky s valencí vyšší než Ti^{4+} (Nb^{5+} , Ta^{5+} , ...) se generuje nadbytek kladných děr, donorů rekombinačního centra, jež

přitahují volné elektrony. Tyto procesy ve výsledku snižují celkovou fotoaktivitu. Výjimku tvoří kationty Fe^{3+} , Ru^{3+} , Os^{3+} a Gd^{3+} mající zvláštní postavení mezi kovovými dopanty zásluhou jejich stabilní elektronové konfigurace ($d5$ a $f7$) a schopnosti přenášet generované nosiče na povrch fotokatalyzátoru. Pro posun fotoaktivity do viditelné oblasti se využívají hlavně železité a vanadičné kationty, z ušlechtilých kovů je to stříbro a platina.

Další techniky využívají dopování TiO_2 anionty, což také vede k požadovanému zúžení zakázaného pásu energie a zlepšení účinnosti ve fotoaktivaci viditelným světlem. Dopovanými anionty, jako jsou např. anionty prvků N, S, C, se mění vodivost a optické vlastnosti, způsobené překrytím jejich p orbitalů s $2p$ orbitaly kyslíku [1, 10].

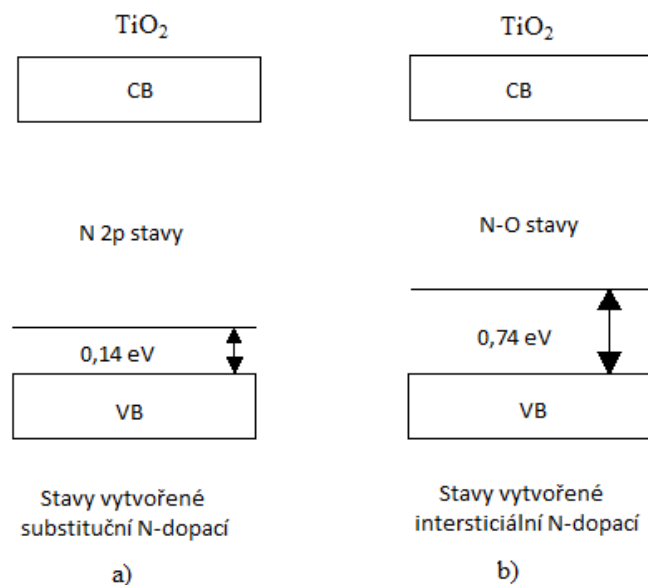
Mezi metody dopace patří mimo jiné i metody využívající dopování organickými barvivami s oxidačně redukčními schopnostmi (tzv. dye sensitization), možnosti absorpce záření z viditelné oblasti a excitace elektronů, dále metoda dopace kompozitním polovodičem (např. CdS) [11].

2.2.1. Dusík

Do TiO_2 mříže je dusík dopován buď do substitučních pozic ve formě N_s , $(\text{NO})_s$ a $(\text{NO}_2)_s$ nebo jako intersticiální N_i a $(\text{NO})_i$. Ionty Ti^{4+} a O^{2-} mohou být substituovány dusíkem současně za vzniku $\text{Ti}_{1-y}\text{O}_{2-x}\text{N}_{x+y}$ a nebo dochází k nahrazení pouze aniontů O^{2-} , čímž získáme $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$.

Dopace dusíkem způsobuje vytvoření nového pásu blízko valenčního pásu TiO_2 . Tato modifikace zakázaného pásu vede k jeho zúžení, jak lze pozorovat na obrázku (Obr. 2.9), a absorpci viditelné složky světelného záření.

Substituční dusík vytváří $2p$ stavy těsně nad maximem valenční hrany ve vzdálenosti asi 0,14 eV, které je možno míchat s $2p$ valenčními stavy kyslíku (Obr. 2.9 a)), na rozdíl od intersticiálního, jenž tvoří s kyslíkovými atomy mříže NO jednotky způsobující nevazebné stavy hluboko v zakázaném pásu TiO_2 (Obr. 2.9 b)). Nevazebné stavy NO jednotek se nachází asi 0,74 eV od valenčního pásu TiO_2 , což ve výsledku vede k snazšímu uvolňování elektronů do pásu vodivostního než v případě stavů vytvořených substitucí. V případě intersticiálního dusíku tedy bude pozorován větší posun fotoaktivity do viditelné oblasti.



Obr. 2.9 Stavy generované a) substitučním dusíkem b) intersticiálním dusíkem, upraveno podle [10]

Další vliv na fotoaktivitu má také iontový poloměr dusíku (1,7 Å), který je větší než kyslíku (1,4 Å) a protože při zachování elektroneutality pouze dva atomy dusíku mohou nahradit tři atomy kyslíku, způsobuje tento rozdíl v poloměrech vytvoření kyslíkaté vakance. Tyto vakance jsou schopny zachytit volné elektrony a s Ti a chemisorbovanou NO jednotkou vytvořit fotoaktivní centrum reagující na viditelnou složku záření. Kyslíkaté vakance mají absorpční pás v oblasti 400-600 nm, čímž také přispívají k posunu fotoaktivity.

Fotoaktivita TiO₂ dopovaného dusíkem závisí na mnoha aspektech a to především na porositě a textuře povrchu a na koncentraci dopovaného dusíku [10].

2.2.1.1. Výroba N-TiO₂

Syntetické postupy dopování dusíku lze rozdělit do několika skupin. Jako první se jedná o rozprašování a iontovou implantaci, kdy dusíkem dopovaný TiO₂ je ve formě tenké vrstvy. Během iontové implantace dochází k ostřelování terčíku s vrstvou TiO₂ ionty dusíku. Tato forma přípravy není vhodná pro rozsáhlejší využití ve fotokatalýze, hlavně z důvodů vysokých nákladů a nízké produktivity.

Druhou kategorií je mechanochemické zpracování TiO_2 a dusíkatých zdrojů, např. hydrogenuhličitanu amonného (NH_4HCO_3) nebo močoviny ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), za vytvoření směsí následované jejich tepelným zpracováním. Při této přípravě jsou potřebné vysoké teploty (až 500°C) pro tepelný rozklad prekursoru dusíku za uvolnění amoniaku (NH_3), který se adsorbuje na povrchu fotokatalyzátoru a tím umožňuje dopaci N. Nicméně mohou tyto vysokoteplotní procesy negativně ovlivnit fotokatalytickou aktivitu, a to snížením plochy způsobené aglomerací částic. Mimoto fázové transformace z anatasové na rutilovou formu probíhají opět za vysokých teplot a jak již bylo dříve zmíněno, rutilová forma má nižší fotokatalytickou aktivitu než anatasová. Na druhou stranu se dá snadno kontrolovat množství dusíku ve fotokatalyzátoru v závislosti na počátečním poměru hmotností TiO_2 prášku a N-prekursoru [19].

Mezi zatím nejúspěšnější cesty přípravy dusíkem dopovaného oxidu titaničitého jsou chemické syntetické postupy, hlavně technika sol-gel, jež zahrnuje reakci prekursoru titanu, jako jsou chlorid titaničitý (TiCl_4), síran titaničitý ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) nebo alkoxid titanu, s prekursory dusíku, zejména amoniaku (NH_3) a organickými aminy. Jedná se o relativně nízkoteplotní procesy umožňující přípravu N- TiO_2 s vysokým specifickým povrchem [10, 19].

2.2.1.2. Použití N- TiO_2

Použití TiO_2 dopovaného dusíkem je téměř stejné jako v případě čistého TiO_2 , tedy hlavně v samočisticích a samosterilizujících materiálech, tzn. v barvách, glazurách, stavebních hmotách, nátěrech a sklech, ovšem s tím rozdílem, že efektivita fotokatalýzy a fotoindukované superhydrofilicity bude výraznější a oba tyto jevy budou probíhat kratší dobu. Tohoto zdokonalení je docíleno díky tomu, že viditelné světlo tvoří až 60% slunečního záření oproti UV záření, které je pouze jeho nepatrnou částí (3-4%). [18]

2.2.2. Ostatní dopanty

Mezi další významné nekovové dopanty patří síra. Z kovů je to pak hlavně železo a stříbro.

2.2.2.1. Síra

Síra může být dopována buď jako substituční aniont S^{2-} místo O^{2-} pozic, tak také jako kationt S^{4+} , S^{6+} nahrazující Ti^{4+} ionty v mříži. Kationty síry mohou být zachyceny i na povrchu.

Při substituci síra deformuje kyslíkaté síť krystalové mříže, což je způsobeno větším iontovým poloměrem síry (1,8 Å pro S^{2-}) oproti kyslíku (1,4 Å pro O^{2-}) a zapříčiňuje vytváření kyslíkatých vakancí.

Stejně jako u substituční dopace dusíkem dochází k vytvoření $3p$ stavů síry nad hranou valenčního pásu TiO_2 a jejich překrytu s $2p$ stavy kyslíku vedoucí k redukci efektivní šířky zakázaného pásu TiO_2 [10].

2.2.2.2. Železo

Díky podobným poloměrům iontů dochází u železa především k substituci železitých kationtů Fe^{3+} za ionty Ti^{4+} . Dopace železem může probíhat buď implantací železitých iontů do mříže TiO_2 , nebo pomocí chemické sol-gel metody, kdy může dojít k zabudování iontů do materiálu již během jeho růstu.

Při iontové implantaci dochází k vsazení iontů kovů až po vytvoření materiálu. Povrch TiO_2 je bombardován ionty o vysoké energii. Tato energie může být korigována a tak řízena hloubka vniku a tím i vlastnosti výsledného materiálu. Iontová implantace vykazuje větší posun fotoaktivity do viditelné oblasti než dopované částice připravené sol-gel technikou.

K posuvu zakázaného pásu TiO_2 dochází v důsledku překrytí $3d$ vodivostního pásu Ti s d stavy dopovaných kovových iontů Fe . Při nízké koncentraci železité kationty zachycují a přenášejí fotogenerované páry elektron-díra na povrch oxidu titaničitého a zvyšují jejich životnost. Kationty Fe^{3+} dále snižují rychlost krystalizace TiO_2 při syntéze umožňující vznik malých částic s velkým specifickým povrchem a zlepšení jejich hydrofilního charakteru. Na druhou stranu se zvyšujícím se počtem dopovaných kationtů slouží tyto kationty jako rekombinační centra a vedou ke snížení fotoaktivity [1, 10, 11].

2.2.2.3. Stříbro

U stříbra nedochází k substituční dopaci, ale k homogennímu rozložení metalických stříbrných částic do titaničité matrice. Dopace Ag nezpůsobuje změnu a posun v zakázaném pásu energie TiO_2 , pouze zvyšuje fotokatalytickou efektivitu TiO_2 vrstev vytvořením „elektronových pastí“ na jeho povrchu tzv. Schottkyho bariérou, definovanou jako potenciálová bariéra vznikající při styku polovodiče s kovem, a která snižuje rekombinaci párů elektron-díra.

Ag- TiO_2 se vyrábí například sol-gel procesem. Nanočástice stříbra jsou také známé svými antibakteriálními účinky, čehož by se mohlo využít při antibakteriálních aplikacích [10].

2.3. Vybrané metody charakterizace nanomateriálů

Hlavní příčinou vzniku vědního oboru nanotechnologie bylo zjištění, že se snižováním velikosti částic až na samotné nanometrické měřítko, dochází k zásadním změnám v jejich chemických, biologických a fyzikálních vlastnostech.

Nanomateriály můžeme charakterizovat z hlediska jejich fyzikálně-chemických vlastností, mezi něž patří zejména samotná velikost částic, náboj, struktura, tvar a chemické složení, dále také elektrické, optické a magnetické vlastnosti. V případě nanomateriálů hraje hlavní roli především velikost specifického povrchu částice.

Identifikace a popis vlastností nanočástic jsou velice důležité procesy při jejich dalším zkoumání, zdokonalování a následné aplikaci v praxi [20].

2.3.1. Metody studia chemického a fázového složení

Chemické složení látky se určuje její chemickou analýzou, jež se podle dosažitelné přesnosti dělí na kvalitativní (jaké prvky jsou přítomny), semikvantitativní (hrubý odhad koncentrace prvků) a kvantitativní (určení přesného množství prvků ve vzorku). Mezi chemické analytické metody se řadí velké množství technik od klasických (vážková či odměrná analýza) až po instrumentální využívající určitých fyzikálních veličin nesoucích analytickou informaci o chemickém složení vzorku. Mezi instrumentální postupy patří např.

hmotnostní spektrometrie, atomová emisní spektrometrie, atomová/molekulová absorpční spektrofotometrie, infračervená spektrometrie, rentgenová fluorescence apod. [21].

Vedle chemického složení je u látek také možno určit, z jakých fází se skládají a jejich poměrné fázové zastoupení ve zkoumaném vzorku. V tomto případě mluvíme o fázové analýze, mezi jejíž nejdůležitější techniky patří difrakční metody, zejména difrakce rentgenového záření [22].

2.3.1.1. Metody využívající rentgenové záření

Rentgenová fluorescenční spektrometrie a rentgenová difrakční analýza se řadí mezi analytické metody využívající ke studiu materiálu určitou oblast elektromagnetické záření, rentgenové (RTG) záření.

Rentgenové záření je vysokoenergetické elektromagnetické záření o krátkých vlnových délkách asi 0,1 – 100 Å. Při interakci RTG záření s povrchem vzorku nastává mnohostranný děj, jehož výsledkem může být nezměněný primární RTG svazek, modifikované RTG záření, rozptýlené záření nebo difraktované RTG záření [25].

Rentgenová fluorescenční spektrometrie

RTG fluorescenční spektrometrie (XRFS - z angl. X-ray Fluorescence Spectroscopy) je analytická metoda umožňující určit prvkové složení daného materiálu. Tato technika využívá vysokoenergetického RTG záření k ostřelování povrchu vzorku a následnou detekci vznikajícího sekundárního fluorescenčního rentgenového záření emitovaného prvky.

Při dopadu fotonu primárního záření dochází k interakci s elektronem valenční vrstvy a jeho excitaci. Vzniklá vakance je zaplněna elektronem z vyšší energetické hladiny a přebytečná energie vyzářena ve formě fotonu fluorescenčního záření, které je charakteristické pro každý prvek a jeho intenzita je přímo úměrná koncentraci tohoto prvku ve vzorku.

XRFS umožňuje stanovit téměř všechny prvky, kromě těch nejlehčích. Mohou být analyzovány sytké i kompaktní materiály, kovové i nekovové, ale také kapalné vzorky.

Podle toho, jak je výstupní sekundární záření dále zpracováváno, dělíme spektrometry na energiově disperzní (EDX – z angl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) a vlnově disperzní (WDX – z angl. Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) [22].

Rentgenová difrakční analýza

RTG difrakční analýza (XRD – z angl. X-ray diffraction) je rychlá analytická metoda využívající detekce difraktovaného RTG záření. Primárně se používá pro studium krystalových struktur, tzn. poskytuje informace o krystalinitě, velikosti krystalů v krystalitech a fázovém složení v kovech, oxidech kovů, jílech a dalších krystalických materiálech [25].

K difrakci (ohybu) dochází na vnějších elektronech atomového obalu prvků. Jedná se o konstruktivní interferenci (skládání) RTG vln po difrakci primárního rentgenového záření na elektronech difraktujícího atomu. Aby k interferenci došlo, musí být splněno několik navzájem ekvivalentních podmínek.

První z podmínek je splnění Braggovy rovnice (2.9), jež popisuje difrakci jako odraz RTG záření na strukturních rovinách krystalu.

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.9)$$

kde n je celé číslo vyjadřující řád difrakce, d je vzdálenost dvou rovnoběžných rovin, θ úhel dopadu rovnoběžných paprsků záření s vlnovou délkou λ .

Podle Braggovy rovnice dochází k difrakci právě tehdy, když se paprsek odražený od jedné roviny zpozdí vůči rovnoběžnému paprsku odraženému od sousední roviny o celý násobek jeho vlnové délky.

Vedle Braggovy rovnice musí být splněny i tzv. Laueho rovnice definující difrakci jako ohyb záření na prostorové mřížce [23].

2.3.1.2. Infračervená spektrometrie

Infračervená spektroskopie (IR – z angl. Infrared Spectroscopy) je analytická metoda používaná především pro charakterizaci struktury a identifikaci organických a anorganických

látek. Technika je založena na měření absorpce infračerveného záření určitých vlnových délek materiálem.

Infračervené záření je elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$. Oblast těchto vlnočtů bývá dále rozdělena na blízkou ($12800 - 400 \text{ cm}^{-1}$), střední ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) a vzdálenou ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$) infračervenou oblast. Při pohlcení infračerveného záření vzorkem dochází ke změně rotačně vibračních energetických stavů molekuly, které jsou závislé na změně jejího dipólového momentu.

Analytickým výstupem této metody je infračervené spektrum. Jedná se o grafické znázornění závislosti transmitance T (propustnosti) nebo absorbance A na vlnové délce dopadajícího záření λ . Transmitance a absorbance jsou definovány podle následujících vztahů (2.10 – 2.11).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.10)$$

$$A = -\log T \quad (2.11)$$

kde I je intenzita prošlého záření a I_0 intenzita dopadajícího záření [30].

2.3.2. Metody pozorování nanočástic

Optické mikroskopy jsou primárně využívány pro zobrazování povrchu materiálu s přijatelným rozlišením v řádech mikrometrů. Díky aberaci a limitní vlnové délce světelného záření není možno prostřednictvím těchto mikroskopů dosáhnout většího zvětšení. Z těchto důvodů byly pro pozorování povrchu nanomateriálu objeveny nové techniky pracující s jinými metodami zobrazení než pomocí světelného paprsku, mezi něž patří hlavně skenovací a transmisní elektronová mikroskopie či mikroskopie atomárních sil [25].

2.3.2.1. Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM - z angl. Scanning Electron Microscopy) je mikroskopická technika umožňující pozorovat a charakterizovat heterogenní organické a anorganické materiály v nano a mikroměřítku. Vysoká popularita SEM vychází ze schopnosti získat 2D obraz povrchu širokého spektra materiálů se zvětšením v řádu $10 - 100000\times$.

Část povrchu nebo mikroobjem vzorku je prozkoumáván a analyzován pomocí interakce s fokusovaným svazkem letících elektronů. Po srážce elektronů s povrchem vzorku dochází k vytvoření konečného signálu a získání informace o fyzikálních a chemických vlastnostech zkoumaného objektu.

Mezi atomy vzorku a elektrony nastává několik interakcí. Elektrony mohou být od povrchu zpětně odraženy, elasticky rozptýleny, nebo se jedná o neelastický rozptyl a tyto elektrony jsou označovány jako sekundární. V určitých případech je vyzařováno charakteristické rentgenové záření, jež umožňuje kvalitativní identifikaci a získání kvantitativní prvkové informace, a další fotony různých energií. Všechny tyto signály umožňují určit mnoho charakteristik zkoumané části vzorku, jako je jeho povrchová topografie, krystalografie, složení apod.

Pro výsledné určení topografie povrchu je nedůležitější detekce sekundárních a zpětně odražených elektronů, které vytváří šedý 2D kontrast v obraze [24].

2.3.2.2. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM - z angl. Transmission Electron Microscopy), stejně jako SEM, se zařazuje mezi mikroskopické techniky studia topografie povrchu materiálu využívající urychleného elektronového svazku. Při této metodě dochází k průchodu elektronů tenkým vzorkem a následné detekci prošlých elektronů vytvářejících výsledný obraz povrchu vzorku.

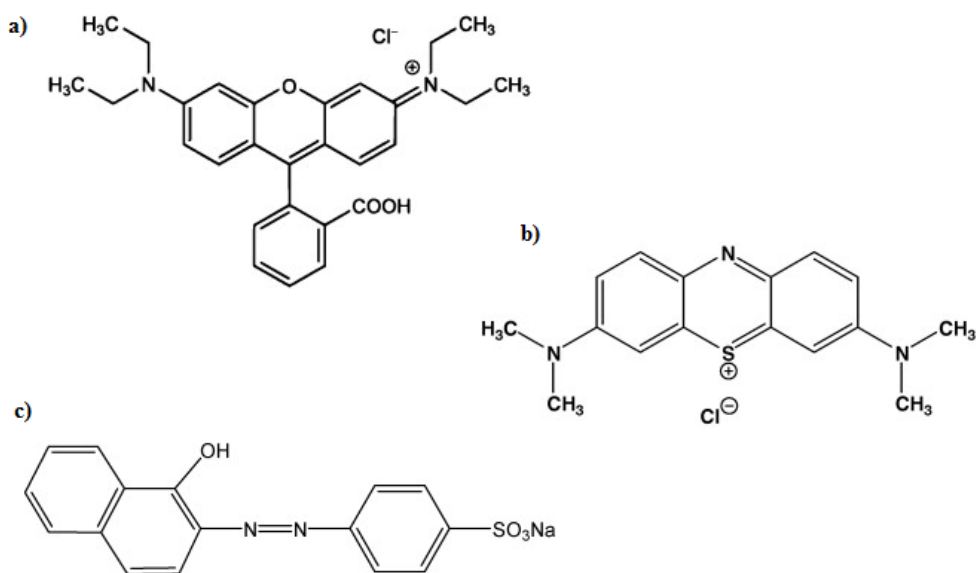
Princip TEM spočívá v tom, že jednotlivé atomy vzorku interagují s procházejícími elektrony. Může docházet k absorpci elektronu materiálem, avšak častěji jsou elektrony odraženy do různých směrů a pod různými úhly. Prošlé elektrony mohou být rozptýleny pod malými úhly a vytvářet fázový kontrast obrazu (tmavé pole) nebo pod velkými úhly a tím být zachyceny clonou, z obrazu vyloučeny a vytvářet difrakční kontrast obrazu (světlé pole).

Transmisní elektronová mikroskopie se aplikuje zvláště v materiálovém inženýrství a biologickém výzkumu [25].

2.3.3. Stanovení fotodegradační aktivity

Stanovení fotodegradační aktivity se provádí v souladu se čtyřmi schválenými ISO a CEN normami pro testování fotokatalytické aktivity povrchů, tj. ISO 22197-1: Air purification (nitric oxide) (2007), ISO 27447: Antibacterial activity (2009), ISO 27448: Self-cleaning (water contact angle) (2009), ISO 10678: Methylene blue method (2010) [31].

Pro určení fotoaktivity se využívá rozkladu především organických azobarviv a toxických plynů jako je oxid dusnatý (NO). Mezi nejpoužívanější azobarviva patří např. rhodamin B (Obr. 2.10 a)), metylenová modř (Obr. 2.10 b)) či acid oranž 7 (Obr. 2.10 c)).



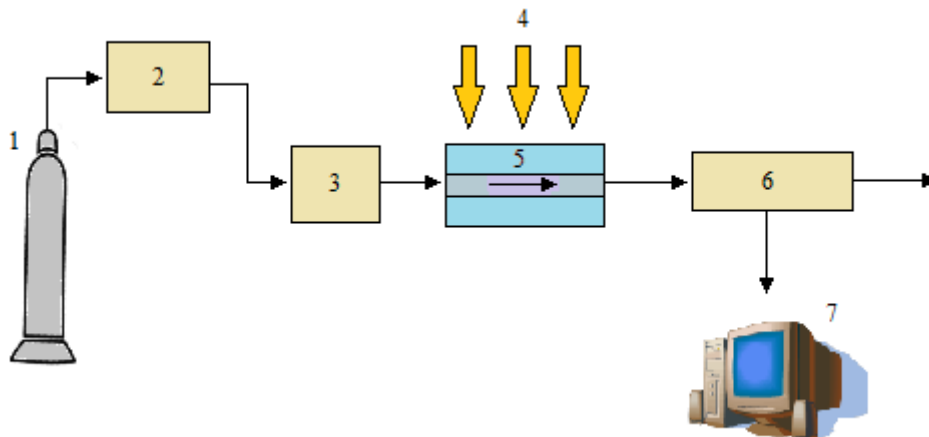
Obr. 2.10 Molekulová struktura a) rhodamin B, b) metylenová modř, c) acid oranž 7

Testování fotoaktivity může probíhat v kapalně, plynné nebo pevné fázi

V kapalně fázi dochází k vytvoření suspenze fotokatalyzátoru s vybranou degradující látkou, nejčastěji metylenovou modří či acid oranží 7. Suspenze se ozařuje světlem dané vlnové délky a v určitých časových intervalech se měří absorbance, popř. transmittance, ze které se určuje úbytek koncentrace barviva v závislosti na délce ozařování.

V plynné fázi se používá metoda, při níž je těleso, pokryté vrstvou fotokatalyzátoru, umístěno do uzavřené komory, skrze niž proudí směs vzduchu a plynných polutantů, např. směs oxidů dusíku NO_x , tzn. NO a NO_2 (Obr. 2.11). V závislosti na zapnutí nebo vypnutí

světelného zdroje ozařujícího povrch s fotoaktivní vrstvou se na výstupu z komory měří, pomocí analyzátoru NO_x , koncentrace polutantů. Efektivita fotokatalytického materiálu je dána poměrem množství oxidů dusíku vcházejících a opouštějících komoru [26].



Obr. 2.11 Experimentální schéma pro měření fotoaktivity materiálu v plynné fázi: 1 – zdroj NO_x , 2 - kompresor, 3 – regulátor průtoku plynu, 4 – zdroj záření, 5 – komora s fotoaktivním materiálem, 6 – analyzátor NO_x , 7 - PC

Při testování v pevné fázi se rhodamin B ve formě tenké vrstvy nanáší přímo na povrch, ve většině případů betonový kvádr, který je již pokrytý vrstvou fotokatalyzátoru. Kvádr je vystaven působení světelného záření zdroje. Intenzita zbarvení povrchu před a po aplikaci barviva (případně i v určitých časových intervalech) se měří spektrofotometricky. Na konci experimentu se vyhodnocuje celková změna zbarvení povrchu a následně míra jeho fotoaktivity [32].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.3. Postup práce dopace kompozitu KATI dusíkem

3.3.1. Charakterizace použitých materiálů

Kompozit KATI

Kaolin je hornina skládající se z více jak 80% z jilových minerálů patřících do skupiny kaolinitu, tzn. kaolinitu, dickitu, nakritu a halloysitu. Mezi nejvýznamnější patří kaolinit s chemickým vzorcem $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, který se při zahřívání mění na metakaolinit známý především díky svým latentním hydraulickým vlastnostem a nachází uplatnění jako příměs do cementu. Kombinací zmíněného metakaolinitu a fotoaktivních nanočástic TiO_2 můžeme získat materiál s unikátními vlastnostmi.

Povrch částic kaolinu slouží jako matrice pro vypěstování nanostrukturovaných částic TiO_2 a vzniku kompozitu kaolinit/ TiO_2 (KATI). Příprava tohoto kompozitu je znázorněna v diagramu (Diagramu 3.1).

Při sušení vzniklého kompozitu při 100°C získáváme kompozit KATI16 s obsahem 60 hm.% TiO_2 . Při kalcinaci na 600°C dochází k transformaci kaolinitu na metakaolinit a vzniku kompozitu metakaolinit/ TiO_2 (KATI 66), opět s obsahem 60 hm%. nanočástic TiO_2 [27].

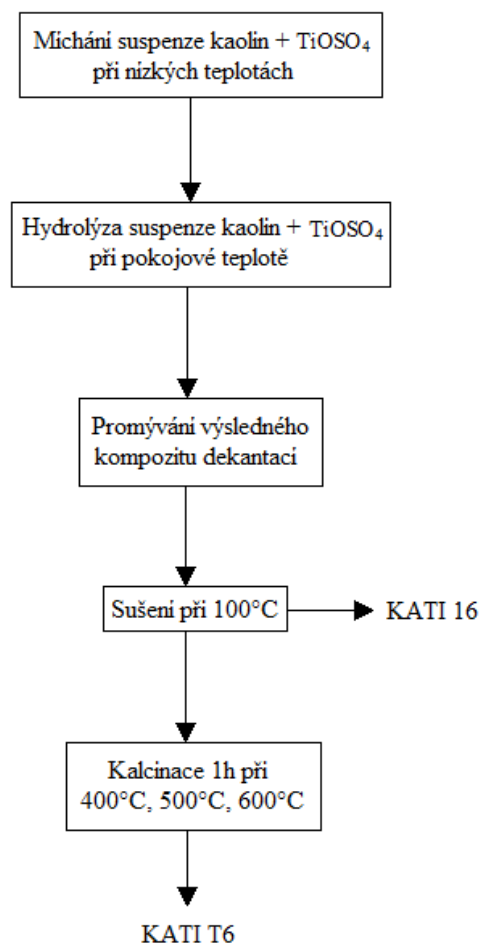


Diagram 3.1 Příprava kompozitu KATI, upraveno podle [27]

Močovina $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Močovina, též diamid kyseliny uhličité či diaminmethanal, je organická sloučenina kyslíku, uhlíku, dusíku a vodíku. Jedná se o nejrozšířenější derivát kyseliny uhličité vznikající jako konečný produkt metabolických přeměn v tělech savců, ryb a obojživelníků.

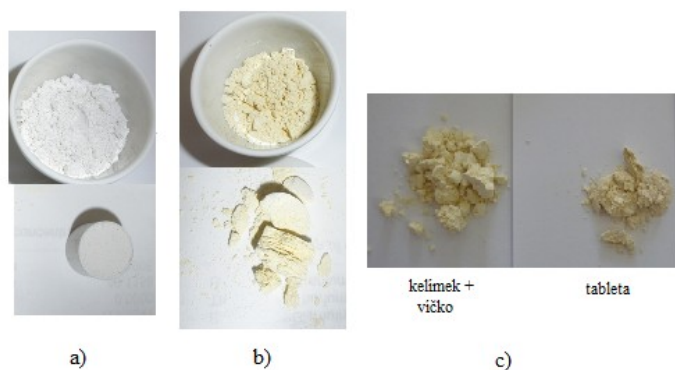
Močovina má velký technický význam a v průměru je vyráběna v množství okolo 100 milionů tun ročně. Používá se zejména jako významný zdroj dusíku pro výrobu dusíkatých hnojiv, dále na výrobu plastických hmot, lepidel či ve farmaceutickém, kosmetickém a textilním průmyslu.

Močovina je bílá krystalická látka bez zápachu, která se za teplot vyšších, než je její bod tání (134°C), rozkládá za vzniku amoniaku (NH_3) a kyseliny isokyanaté, jež ihned polymeruje na směs kyseliny kyanurové (1,3,5-triazin-2,4,6-triolu) a lineárního polymeru kyamelidu v zastoupení 7:3 [28].

3.3.2. Zpracování použitých materiálů

V prvním kroku byla rozemletá a vysušená močovina mechanicky homogenizována v třecí misce s vysušeným kompozitem KATI16 v poměru 1:1. Vzniklá směs byla rozdělena do žíhacích kelímků s víčkem a kalcinována při teplotách 300°C , 400°C , 500°C a 600°C , s dobou náběhu 2 h a dobou setrvání na příslušné teplotě 1h, aby proběhlo uvolnění amoniaku z močoviny potřebného jako zdroje dusíku.

Při kalcinaci docházelo ke změně zbarvení z bílé na žlutou (Obr. 3.1).



Obr. 3.1 Změna zbarvení směsi KATI16 + močovina, a) před kalcinací, b) kalcinace při 500°C , c) kalcinace při 600°C

Souběžně s přípravou a kalcinací vzorků směsi KATI16 a močoviny byly také chystány vzorky čistého KATI16, u kterého probíhala kalcinace v kelímcích s víčkem při stejných teplotách, tedy 300°C, 400°C, 500°C a 600°C. Tyto vzorky nedopovaného KATI16 pak sloužily k porovnávání s dopovanými.

Po vyžhání směsí v kelímcích s víčkem bylo vyzkoušeno také jiné zpracování směsí KATI16 s močovinou, a to slisování do formy tablet, opět následované žháním při daných teplotách. Také v těchto případech docházelo ke změně barvy prášků. (Obr. 3.1).

Po kalcinaci byly zaznamenány úbytky hmotností vyžháných vzorků v závislosti na teplotě kalcinace, jež jsou uvedeny v tabulkách (Tab. 3.1 a), b)) a zakresleny v grafu (Graf 3.1).

Úbytek hmotnosti Δm se vypočítal z rovnice (3.1).

$$\Delta m = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \cdot 100 [\%] \quad 3.1$$

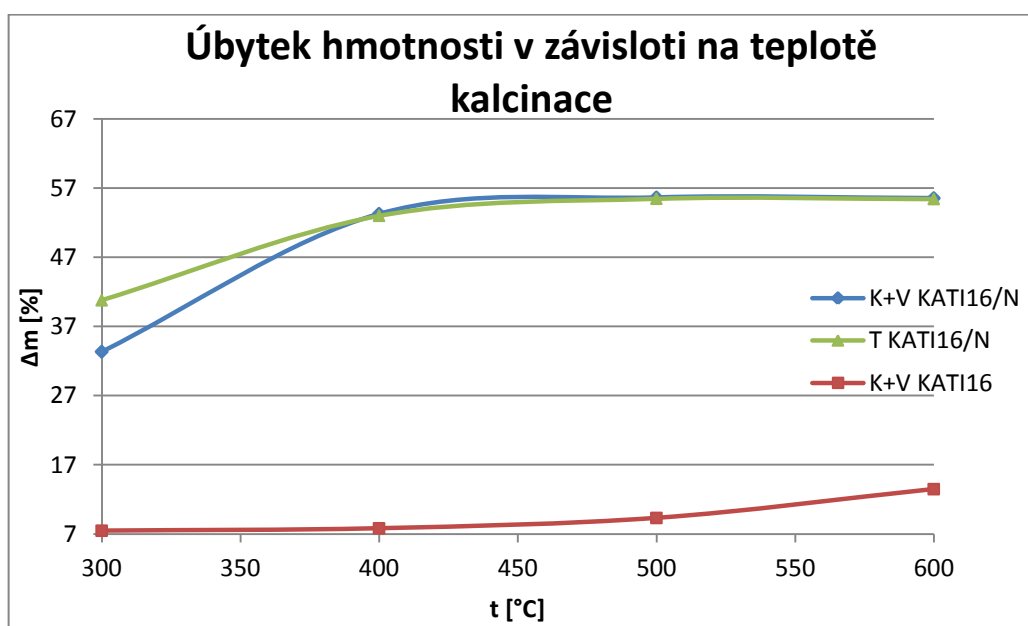
kde m_0 je navážka směsi a m_1 hmotnost vzorku po kalcinaci.

Tab. 3.1 a) Změny hmotnosti v závislosti na teplotě kalcinace N-KATI16

	N-KATI16					
	Kelímek + víčko			Tableta		
t [°C]	m_0 (g)	m_1 (g)	Δm [%]	m_0 (g)	m_1 (g)	Δm [%]
300	2,0000	1,3329	33,4	1,5904	0,9417	40,9
400	2,0000	0,9343	53,3	2,3201	1,0903	53,0
500	2,0000	0,8869	55,7	1,6871	0,7513	55,5
600	2,0000	0,8889	55,6	1,3817	0,6159	55,4

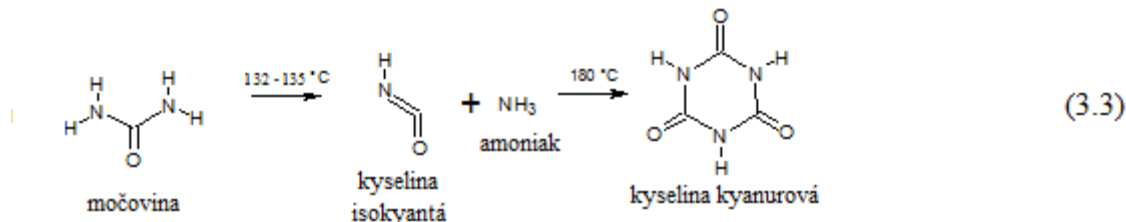
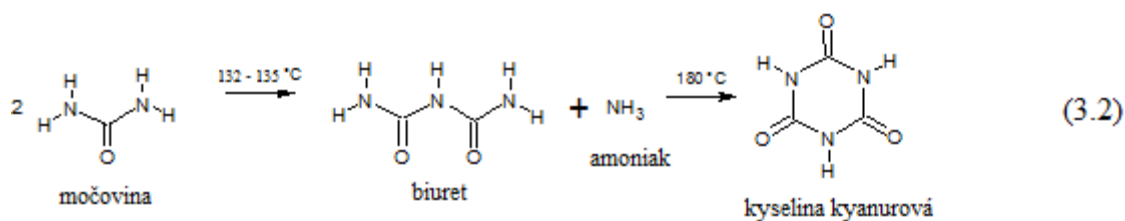
Tab. 3.1 b) Změny hmotnosti v závislosti na teplotě kalcinace KATI16

KATI16			
Kelímek + víčko			
t [°C]	m_0 (g)	m_1 (g)	Δm [%]
300	2,0000	1,8505	7,48
400	2,0000	1,8436	7,82
500	2,0000	1,8136	9,32
600	2,0000	1,7303	13,5

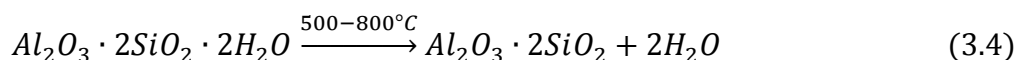


Graf 3.1 Úbytky hmotnosti v závislosti na teplotě kalcinace

Z grafu můžeme vyčíst, že se vzrůstající teplotou kalcinace dochází ke snižování hmotnosti vzorků. Tento úbytek je výraznější u směsí obsahujících močovinu. Pokud je močovina zahřívána nad její teplotu tání (132-135°C) nejprve se uvolňuje velké množství plynného amoniaku, přičemž zbytek se přeměňuje na biuret či kyselinu isokyanatou, jež dalším zahříváním polymerují na kyselinu kyanurovou podle reakcí (3.2 – 3.3) [32].



Při kalcinaci kaolinitu dochází pouze k odštěpování molekul vody (H_2O) a hydroxylových aniontů (OH^-). Kaolinit nejdříve při teplotě 100°C podstupuje dehydrataci, tj. uvolňování adsorbované vody. Při teplotách nad 400°C nastává dehydroxylace a v rozsahu teplot $500 - 800^\circ\text{C}$ se kaolinit transformuje v metakaolinit podle reakce (3.4).



U dopovaných vzorků zřetelná změna nastává při teplotách vyšších jak 400°C , kdy úbytek směsi převyšuje 50% původní hmotnosti, na rozdíl od nedopovaného KATI16, u nějž se hmotnost měnila pozvolna s nejvyšším poklesem o 15% původní hmotnosti při teplotě 600°C .

3.4. Použité metody charakterizace

3.4.1. Infračervená spektroskopie

Pro strukturní analýzu vzorků dopovaného KATI16 byl použit infračervený spektrometr (Nicolet 6700) s Fourierovou transformací (FTIR) s diamantovým ATR nástavcem pracující ve střední oblasti infračerveného záření ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

Charakteristické pásy infračerveného spektra kaolinitu jsou patrné v oblastech $3800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ a představují valenční vibrace hydroxylových skupin vázaných buď k hexakoordinovanému atomu hliníku (vnější OH^- skupiny), nebo k vnitřní sdílené planární

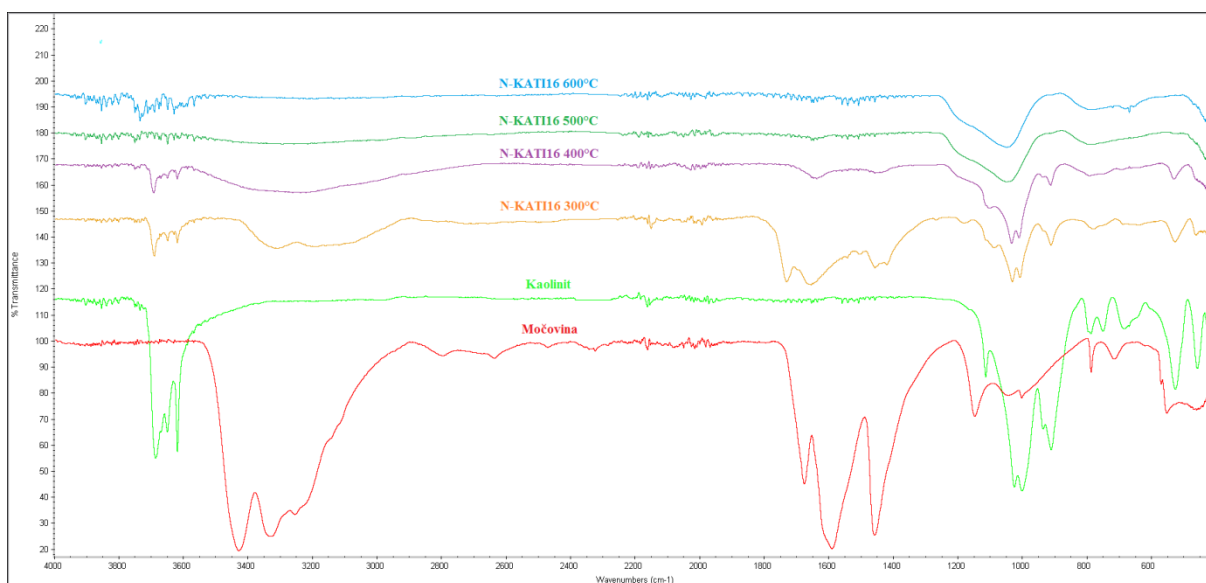
oktaedrické/tetraedrické vrstvě (vnitřní OH^- skupiny). Pásky deformačních vibrací těchto hydroxylových skupin se nachází v oblasti $1050 - 500 \text{ cm}^{-1}$ [29].

Infračervené spektrum močoviny je typické tím, že v rozsahu vlnočtů $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ a 1600 cm^{-1} se objevují tři charakteristické vibrační pásy amidového aniontu NH_2^- , v oblasti $1700 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ vibrační pásy karbonylové skupiny C=O a také valenční vibrace skupiny N-C-N v pásu $1450 - 1500 \text{ cm}^{-1}$.

Pomocí FTIR spektrometru se sledovala a porovnávala změna struktury a složení vzorků kalcinovaných při různých teplotách, a to především v závislosti na přítomnosti vibračních pásů hydroxylových skupin OH^- , aniontu NH_2^- , skupin C=O a N-C-N .

FTIR spektra vzorků jsou zakresleny v grafech závislosti transmitance (%) na vlnočtu (cm^{-1}) (Graf 3.2 – 3.3).

Srovnáním získaných infračervených spekter může být konstatováno, že se zvyšující teplotou kalcinace dochází k úbytku močoviny nebo její přeměně na organické produkty, přičemž při teplotách 500°C a vyšší jsou píky aniontu NH_2^- (3430 cm^{-1} , 3320 cm^{-1} , 1600 cm^{-1}), skupiny C=O (1675 cm^{-1}) a skupiny N-C-N (1460 cm^{-1}) již zcela nepatrné. Dále je zřejmá transformace kaolinitu v metakaolinit v důsledku odštěpování OH^- skupin a destrukce silikátové struktury [33].



Graf 3.2 Infračervená spektra kaolinitu, močoviny a kalcinovaných kompozitu N-KATI16 z kelímku s víčkem

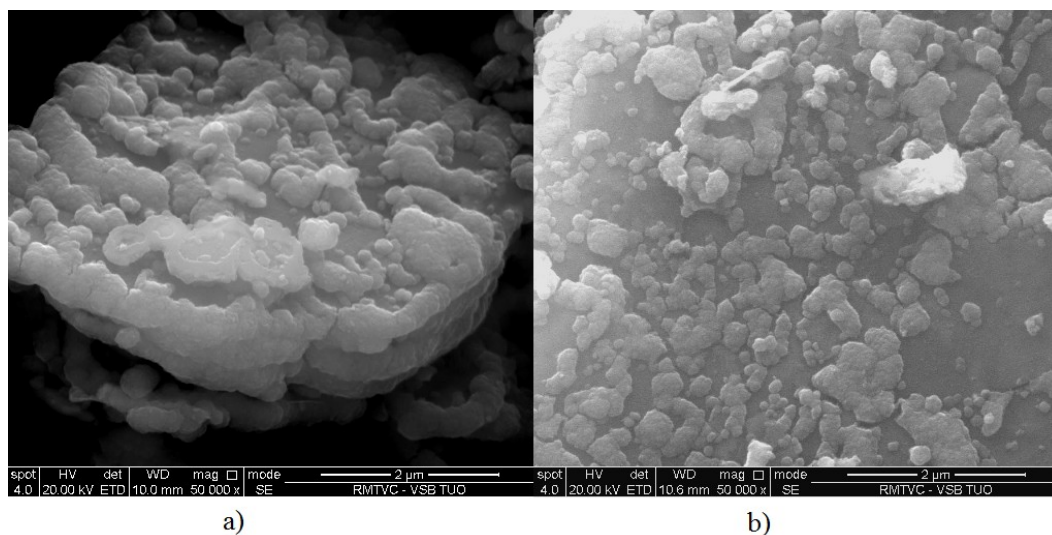


Graf 3.3 Infračervená spektra kaolinitu, močoviny a kalcinovaných kompozitu N-KATI16 z tablety

3.4.2. Skenovací elektronová mikroskopie, elektronově disperzní RTG spektrometrie

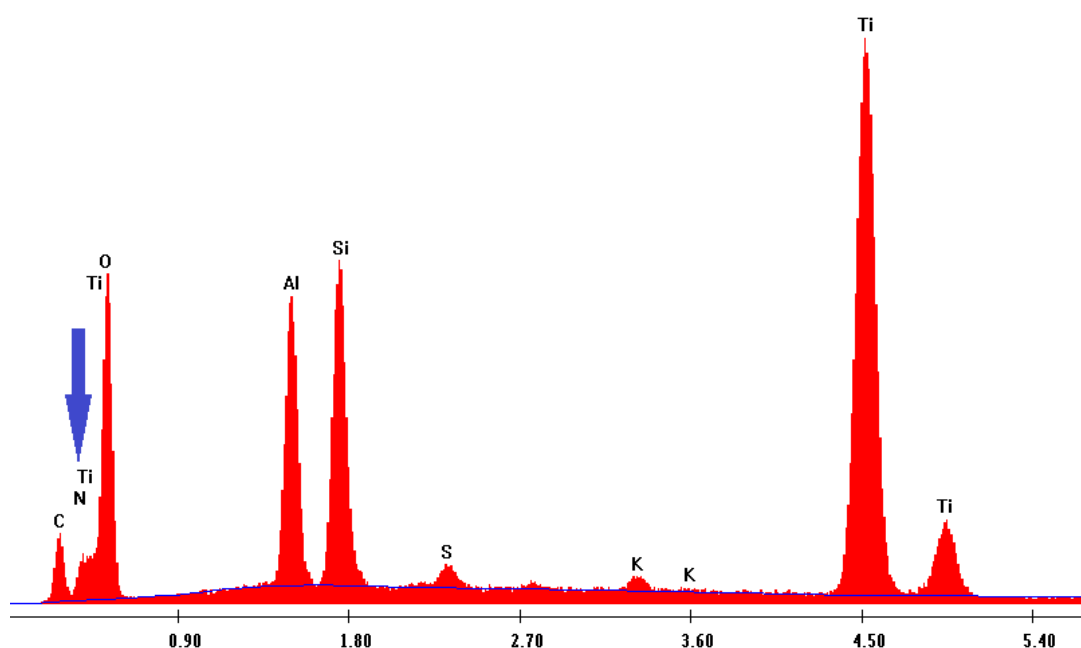
Pro chemickou analýzu a zobrazení topografie výsledných vzorků byl použit skenovací elektronový mikroskop (SEM) QUANTA FEG 450 (3D).

Pomocí metody SEM byly pozorovány vzorky N-KATI16 a KATI16 kalcinovaných při 400°C z kelímku s víčkem. Zkoumaly se povrchy vzorků a hledala se jakákoliv topografická změna u vzorku obsahujícího dusík. Analýzou snímků však můžeme vidět, že topografie povrchu dopovaného N-KATI16 (Obr. 3.2 b)) se od nedopovaného kompozitu (Obr. 3.2 a)) výrazně neliší.



Obr. 3.2 Snímky ze SEMu a) KATI16, b) N-KATI16 (z kelímku s víčkem)

Součástí elektronového mikroskopu je energiově disperzní RTG spektrometr umožňující analýzu prvků v rozsahu C až U, díky němuž byla u kompozitu N-KATI16 kvalitativně potvrzena přítomnost dusíku (Graf 3.4).



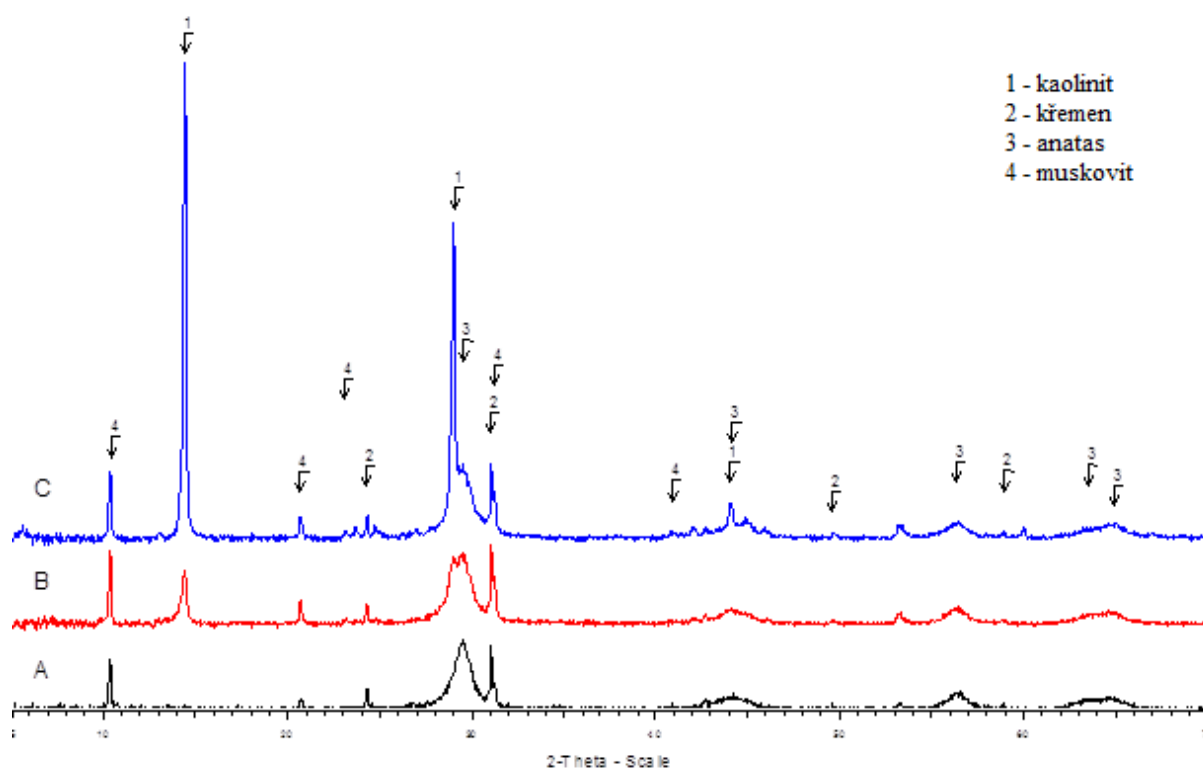
Graf 3.4 Výsledky kvalitativní analýzy N-KATI16 z kelímku s víčkem kalcinovaného při 400°C

V grafu je patrný také výskyt uhlíku, který v kompozitu zůstal po močovíně, nejspíš vázaný ve formě kyseliny kyanurové.

3.4.3. RTG difrakční analýza

Fázové složení vzorků bylo měřeno pomocí rentgenového práškového difraktometru BRUKER D8 ADVANCE s pozičně citlivým detektorem VANTEC 1. Analyzovány byly vzorky N-KATI16 a KATI16 kalcinované při teplotě 400°C.

RTG difrakční záznamy jsou uvedeny a porovnány v grafu (Graf 3.5). Složení jednotlivých práškových vzorků se od sebe neliší. Patrné jsou zejména píky kaolinitu, anatasu a také křemene a slídy (jež představují typickou příměs kaolinu).



Graf 3.5 RTG difrakční záznamy vzorků kalcinovaných při 400°C, A) KATI16, B) N-KATI16 kelímek + víčko, C) N-KATI16 tableta

3.5. Stanovení fotodegradační aktivity

Nejdůležitější částí celého experimentu dopace kompozitu KATI dusíkem bylo ověření, zda došlo při tepelném zpracování kompozitu kaolinit/TiO₂ s močovinou k posunutí fotoaktivity do viditelné oblasti světelného záření. U nachystaných směsí byla měřena efektivita fotokatalytického rozkladu modelového barviva pod viditelným zářením.

Vzorky: směs N-KATI16 kalcinovaná při teplotách 300, 400, 500, 600°C (kelímek + víčko)

směs N-KATI16 kalcinovaná při teplotách 300, 400, 500, 600°C (tableta)

směs KATI16 kalcinovaná při teplotách 300, 400, 500, 600°C (kelímek + víčko)

Chemikálie: acid oranž 7 (AO7) ($c = 6,259 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

destilovaná voda

Pomůcky: kádinky

pipety

krystalizační misky

elektromagnetické míchačky + míchadla

injekční stříkačka

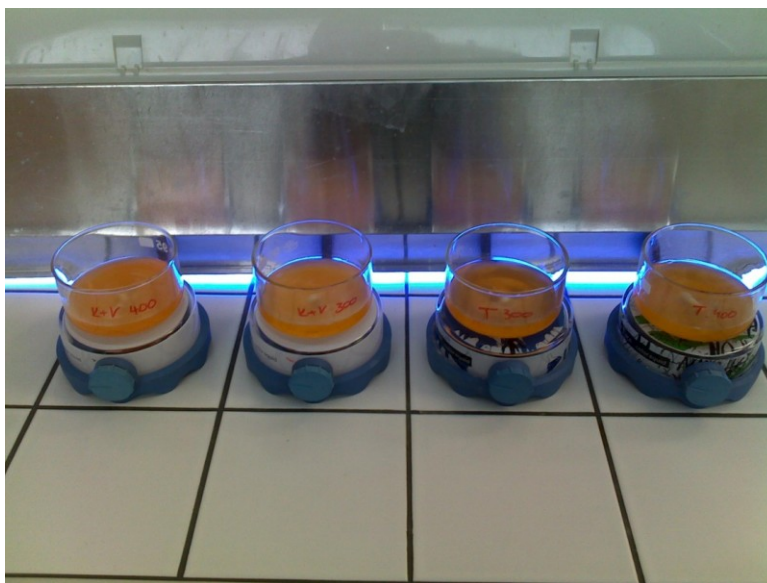
stříkačkové filtry

kyveta z křemenného skla – optická dráha 10 mm

lampa Osram Blue 36W 120 cm

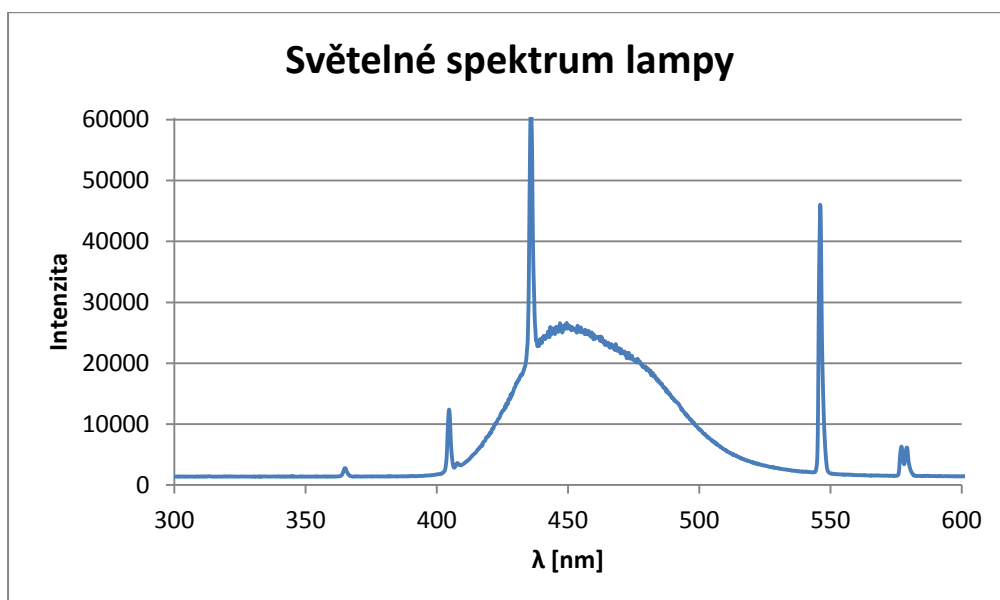
Měřicí přístroj: Optovláknový Spektrofotometr OCEANOPTICS USB 4000

Nejprve byla fotoaktivita testována u vzorků N-KATI16 kalcinovaných v kelímcích s víčkem. Pro měření rozkladu organického barviva acid oranže 7 byly ze vzorků N-KATI16 a KATI16 připraveny do krystalizačních misek roztoky obsahující 0,05 g vzorku, 65 ml destilované vody a 5 ml AO7 (Obr. 3.3).



Obr. 3.3 Krystalizační misky s nachystanými roztoky

Tyto roztoky se za stálého promíchávání ponechaly hodinu absorbovat ve tmě, poté byly hodinu ozařovány lampou obsahující viditelnou složku, jejíž spektrum je zachyceno v grafu (Graf 3.6).



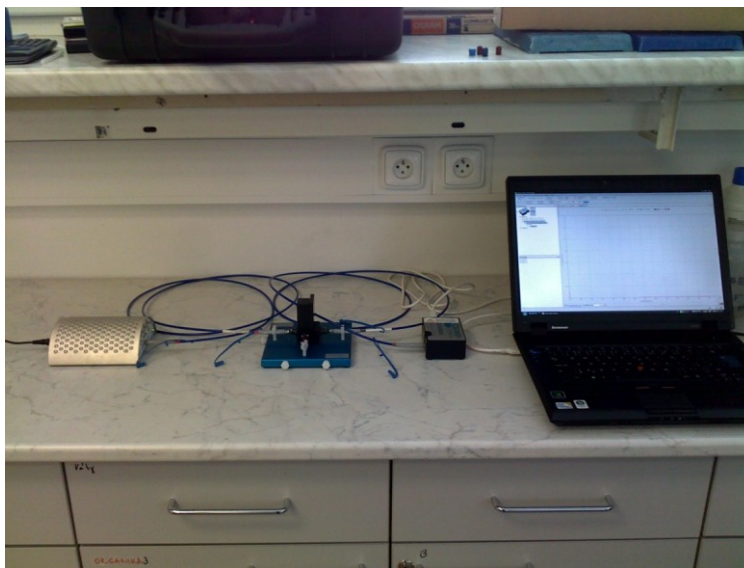
Graf 3.6 Spektrum lampy Osram Blue 36 W

V grafu závislosti intenzity záření na vlnové délce λ je patrné, že lampa obsahuje hlavně viditelnou složku elektromagnetického záření. Zároveň je ale zaznamenána i nepatrná přítomnost záření při $\lambda = 370$ nm.

Během ozařování dochází k rozkladu barviva - barevný roztok „bledne“, zvyšuje se jeho transmitance (propustnost) záření a snižuje jeho absorbance. Se snižující se absorbancí tedy klesá koncentrace barviva, z čehož se dá určit, jaká je efektivita fotodegradačního rozkladu, neboli zda a jak moc je vzorek fotoaktivní.

Stanovení fotoaktivity bylo provedeno pomocí měření absorbance A_0 po hodinové absorpci ve tmě a absorbance A_1 po hodinovém osvitu vzorku. Absorbance se měřily na optovláknovém spektrofotometru OCEANOPTICS USB 4000 (Obr. 3.4).

Vlnová délka, na níž barvivo absorbuje největší množství záření, tzv. absorpční maximum, je u acid oranže 7 přibližně $\lambda = 465$ nm. Při této vlnové délce se pak měřily jednotlivé hodnoty absorbance.



Obr. 3.4 Optovláknový spektrofotometr OCEANOPTICS USB 4000

Na konci testu byly tyto dvě hodnoty absorbancí A_0 a A_1 porovnány a výsledek vyjádřen jako úbytek absorbance v procentech. Tento úbytek zároveň vyjadřuje, kolik procent barviva bylo během 1 hodiny ozařování rozloženo. Získané výsledky N-KATI16 a KATI16 byly

srovnány v tabulce (Tab 3.2) a pro lepší znázornění výsledné hodnoty graficky porovnávány sloupcovým grafem (Graf. 3.7).

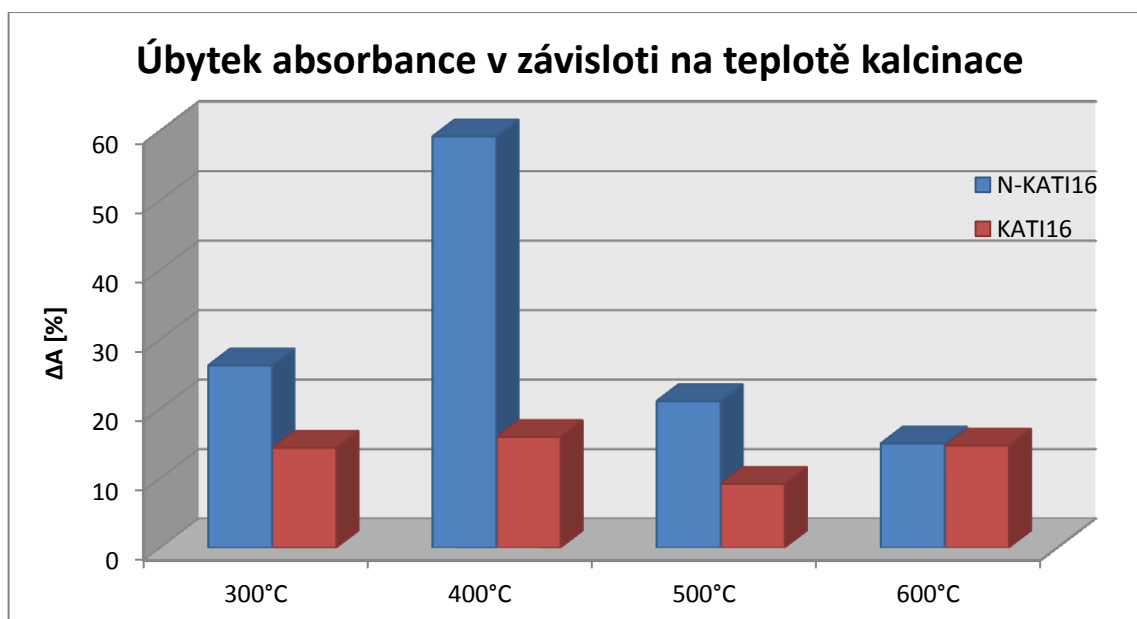
Úbytek absorbance ΔA se vypočítal z rovnice (3.5).

$$\Delta A = \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) \cdot 100 [\%] \quad (3.5)$$

kde A_0 je absorbance před osvitem a A_1 absorbance po hodinovém osvitu.

Tab. 3.2 Úbytek absorbance v závislosti na teplotě kalcinace vzorků N-KATI16 a KATI16

	N-KATI16			KATI16		
$t [^{\circ}\text{C}]$	A_0	A_1	$\Delta A [\%]$	A_0	A_1	$\Delta A [\%]$
300	0,728	0,537	26,2	0,619	0,530	14,4
400	0,441	0,180	59,2	0,590	0,496	15,9
500	0,398	0,314	21,1	0,664	0,603	9,19
600	0,602	0,527	15,0	0,660	0,563	14,7



Graf 3.7 Úbytek absorbance v závislosti na teplotě kalcinace

Porovnáním naměřených hodnot by se očekávalo, že nedopované vzorky KATI16 nebudou pod viditelným světlem vykazovat fotoaktivitu, avšak lampa Osram Blue 36W obsahovala i nepatrnou část UV záření při $\lambda = 370 \text{ nm}$, díky tomu byl rozklad barviva zaznamenán také u těchto vzorků.

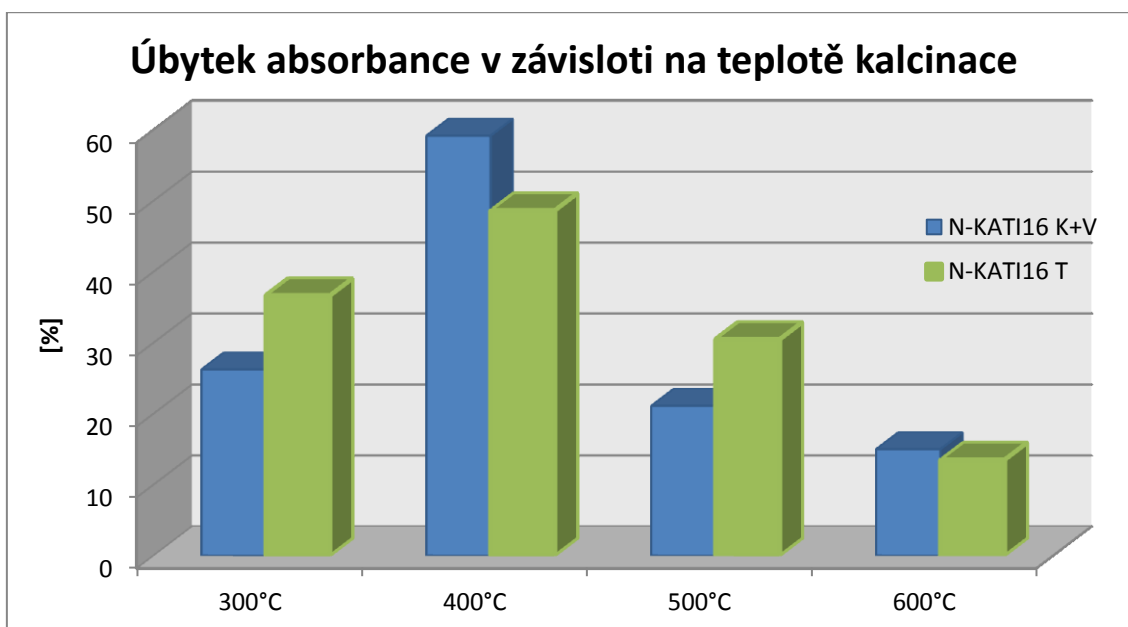
Srovnáním fotoaktivity dopovaného kompozitu N-KATI16 s čistým KATI16 vidíme o dost větší pokles koncentrace acid oranže 7. Největší rozdíl byl při teplotě 400°C, kdy se koncentrace AO7 u dopovaného vzorku snížila bez mála až o 60%.

Rozborem těchto výsledků může být konstatováno, že díky dopaci dusíkem došlo k úspěšnému posunu fotoaktivity kompozitu kaolinit/TiO₂ do viditelné oblasti.

Fotoaktivita byla změřena také u kalcinovaných tablet směsi N-KATI16. V tomto případě byly pro názornost výsledky srovnávány se vzorky N-KATI16 z kelímků s víčky (Tab. 3.3, Graf 3.8).

Tab. 3.3 Úbytek absorbance v závislosti na teplotě kalcinace

<i>t</i> [°C]	N-KATI16 tableta			N-KATI16 Kelímek + víčko		
	<i>A</i> ₀	<i>A</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]	<i>A</i> ₀	<i>A</i> ₁	Δ <i>A</i> [%]
300	0,679	0,430	36,7	0,728	0,537	26,2
400	0,450	0,231	48,7	0,441	0,180	59,2
500	0,459	0,319	30,5	0,398	0,314	21,1
600	0,562	0,486	13,5	0,602	0,527	15,0



Graf 3.8 Úbytek absorbance v závislosti na teplotě kalcinace

U tablet byly výsledky obdobné jako v případě N-KATI16 kalcinovaných v kelímcích s víčkem. Nejvyšší snížení koncentrace barviva nastalo u vzorku kalcinovaného při teplotě 400°C, úbytek byl však poněkud menší než v případě vzorku z kelímku. Naopak došlo ke zvýšení účinku fotodegradačního rozkladu u tablet kalcinovaných při teplotách 300 a 500°C.

4. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo jednak seznámit se s přístroji pro charakterizaci vlastností nanočástic, tak připravit sérii vzorků směsi kaolinit/TiO₂ dopovaných dusíkem (N-KATI16) a převést fotokatalytickou aktivitu oxidu titaničitého do viditelné oblasti elektromagnetického záření.

U těchto přichystaných vzorků se porovnával vliv teploty kalcinace a vlastní provedení kalcinace (kelímek s víčkem vs. tableta) především na fotoaktivitu, dále na strukturu a fázové složení. Záměrem bylo nadopování struktury TiO₂ dusíkem a tímto dosažení zvýšení efektivity fotokatalytického rozkladu organického barviva.

Směs kompozitu KATI16 s močovinou byla homogenizována a kalcinována při různých teplotách ve formě tablety nebo v kelímku s víčkem. Vybrané vzorky byly charakterizovány pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR), skenovací elektronové mikroskopie (SEM), energiově disperzní rentgenové spektrometrie (EDX) a rentgenové difrakční analýzy (XRD).

Infračervená spektra dopovaných vzorků se porovnávala se spektry čistého kaolinitu a močoviny. Zkoumala se změna struktury v závislosti na teplotě kalcinace. Vzorky kalcinované při teplotě vyšší jak 500°C vykazovaly postupnou přeměnu kaolinitu v metakaolinit a jejich spektra již neobsahovala vibrační pásy charakteristické pro močovinu či její organické produkty.

Skenovacím elektronovým mikroskopem byly analyzovány vzorky N-KATI16 a KATI16 kalcinované při teplotě 400°C, přičemž nebyla zaregistrována žádná výraznější změna v morfologii částic, stejně jako u RTG difrakčních spekter zaznamenávajících fázové složení vzorků. Pomocí energiově disperzního RTG spektrometru, jenž je součástí skenovacího elektronového mikroskopu, byla kvalitativně potvrzena přítomnost dusíku v kompozitu N-KATI16.

Hlavním cílem bylo stanovení fotokatalytické aktivity dopovaných sérií N-KATI16 pomocí rozkladu organického barviva acid oranže 7 (AO7) působením viditelného světla slunečního záření. Nejvyšší posun fotoaktivity, ve srovnání s čistým KATI16, vykazoval vzorek připravený v kelímku s víčkem kalcinovaný při teplotě 400°. Analýzy rozkladu AO7 těchto dvou vzorků ukázaly, že při stejných podmínkách dopovaný N-KATI16 rozkládal barvivo až 4x rychleji než vzorek dusík neobsahující.

Závěrem může být konstatováno, že u vzorků kaolinit/TiO₂ dopovaných dusíkem došlo k úspěšnému posunu fotoaktivity do viditelné oblasti elektromagnetického záření.

Získané výsledky by v budoucnu mohly být použity pro rozšíření využití fotokatalytických vlastností oxidu titaničitého v praxi.

5. CITOVANÁ LITERATURA

- [1] CARP, O., C.L. HUISMAN a A. RELLER. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004(32), 33-177. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [2] DIEBOLD, Ulrike. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003(48), 53-229. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [3] BATHERLMY, David. Rutile Mineral Data. [Http://webmineral.com/](http://webmineral.com/) [online]. 1997 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Rutile.shtml>
- [4] BATHERLMY, David. Anatase Mineral Data. [Http://webmineral.com/](http://webmineral.com/) [online]. 1997 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Anatase.shtml>
- [5] BATHERLMY, David. Brookite Mineral Data. [Http://webmineral.com/](http://webmineral.com/) [online]. 1997 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Brookite.shtml>
- [6] ŠČUDLÍK, Jan a Tomáš VOLF. Dioxid titanu. JAPEX s.r.o. *Dioxidtitanu.webnode.cz* [online]. 2008 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://dioxidtitanu.webnode.cz/products/charakteristika>
- [7] ÁNGEL-SÁNCHEZ, K., O. VÁZQUEZ-CUCHILLO, M. SALAZAR-VILLANUEVA, J. F. SÁNCHEZ-RAMÍREZ, A. CRUZ-LÓPEZ a A. AGUILAR-ELGUEZABAL. Preparation, characterization and photocatalytic properties of TiO₂ nanostructured spheres synthesized by the Sol-Gel method modified with ethylene glycol. *Sol-Gel Science Technology* [online]. 2011 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://www.springerlink.com>
- [8] FUJISHIMA, Akira, Kazuhito HASHIMOTO a WATANABE. *TiO₂ fotokatalýza: základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4 (váz.).
- [9] Hydrophobe. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2012 [cit. 2012-01-30]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrophobic>
- [10] REHMAN, Shama, Ruh ULLAH, A.M. BUTT a N.D. GOHAR. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *Journal of Hazardous Materials*. 2009(170), 560-569. Dostupné z: www.sciencedirect.com
- [11] *Reaktivní magnetronové nanášení fotoaktivních vrstev TiO₂ a jejich vlastnosti* [online]. Plzeň, 2007 [cit. 2012-02-02]. Dostupné z: http://home.zcu.cz/~crowley/BC/Bc%20-%20materialy/diplomky/Meissner_Michal_-

_Reaktivni_magnetronove_nanaseni_fotoaktivnich_vrstev_TiO2_a_jejich_vlastnost.pdf.

Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni.

[12] ZEMAN, Petr. *Transparentní fotoaktivní vrstvy TiO₂ připravené metodou magnetronového naprašování za nízkých teplot* [online]. [cit. 2012-01-29]. Dostupné z: <http://seminare.fav.zcu.cz/media/document/prednaska-pz.pdf>. Habilitační přednáška. Západočeská univerzita v Plzni.

[13] VÝZKUMNÉ CENTRUM PRO NANOPOVRCHOVÉ INŽENÝRSTVÍ. *Vlastnosti fotokatalytického TiO₂* [online]. 2006 [cit. 2012-01-29]. Dostupné z: http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01.html#ref1

[14] TOMOVSKÁ, Radmila, Mirko MARINKOVSKI a Radek FRAJGAR. Current state of nanostructured TiO₂-based catalysts: preparation methods. *Nanotechnology - Toxicological Issues and Environmental Safety*. 2007, 207-229. Dostupné z: www.springerlink.com

[15] WANG, Yan Li, Shun TAN, Jia WANG, Zhi Jin TAN, Qui Xia WU, Zheng JIAO a Ming Hong WU. The gas sensing properties of TiO₂ nanotubes synthesized by hydrothermal method. *Chinese chemical letters* [online]. 2011, č. 22, s. 603-606 [cit. 2012-02-14]. Dostupné z: www.sciencedirect.com

[16] TOTO LTD. *Super-hydrophilic photocatalyst and its application* [online]. [cit. 2012-01-29]. Dostupné z: http://www.toto.co.jp/hydro_e/hydro_e2.htm

[17] Syntéza. *SAMAS/GAPT: Syntéza a analýza minerálních analogů a standardů* [online]. [cit. 2012-01-30]. Dostupné z: <http://samas.sci.muni.cz/samas/synteza/>

[18] RATTANAKAM, Ramida a Sitthisuntorn SUPOTHINA. Visible-light-sensitive N-doped TiO₂ photokatalysts prepared by a mechanochemical method: effect of a nitrogen source. *Res Chem Intermed* [online]. 2009, 263-269 [cit. 2012-01-29]. Dostupné z: www.springerlink.com

[19] MATSUMOTO, Taki, Yoshio HASHIMOTO, Masaru SAKAI, Wataru SHIMIMZU, Tomohiro NISHIKAWA, Yasushi MURAKAMI, Nobuo IYI a OHTANI. Fine Control of Nitrogen Content in N-doped Titania Photocatalysts Prepared from Layered Titania/Isostearate Nanocomposites for High Visible-Light Photocatalytic Activity. *Top Catal* [online]. 2009(52), 1584-1591 [cit. 2012-01-29]. Dostupné z: www.springerlink.com

- [20] Nanomaterials - Chemical Identification and Characterization of Nanomaterials. *The A to Z of nanotechnology* [online]. 2009[cit. 2012-03-29]. Dostupné z: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2356#2>
- [21] DOLNÍČEK, Zdeněk. *Laboratorní metody výzkumu* [online]. Olomouc, 2005 [cit. 2012-03-30]. Dostupné z: http://www.geology.upol.cz/Soubory/2005_Dolnicek_Zdenek_Metody_laboratorniho_vyzku_mu.pdf. Studijní text. Univerzita Palackého.
- [22] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. *Metody výzkumu chemického složení minerálů* [online]. Brno, 2011 [cit. 2012-02-07]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_1_metody_chem/kap_5_1_metody_chem.htm. Učebnice. Masarykova univerzita, Brno.
- [23] DRAŠNAR, Jiří. Difrakce rentgenového záření na krystalech. *Museum mineral.cz* [online]. 2002 [cit. 2012-03-27]. Dostupné z: http://www.museum.mineral.cz/mineraly/ucebnice/obecna_min/o_351.php
- [24] GOLDSTEIN, Joseph, John NEWBURY, David JOY, Charles LYMAN, Patrick ECHLIN, Eric LIFSHIN, Linda SAWYER a Joseph MICHAEL. *Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis* [online]. Springer, 2003 [cit. 2012-02-03]. ISBN 978-0306441752. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=ruF9DQxCDLQC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- [25] JOSHI, M., B. BHATTACHARYYA a S. WAZED ALI. Characterization techniques for nanotechnology applicatins in textiles. *Indian Journal o Fibre and Textile Research*. 2008(č. 33), 304-317.
- [26] BÖLTE, Gerd. Inovativní stavební materiál – snižování znečištění ovzduší. *Realizace staveb* [online]. 2009[cit. 2012-04-05]. Dostupné z: <http://www.asb-portal.cz/stavebnictvi/materialy-a-vyrobky/betonove-vyrobky/inovativni-stavebni-material-snizovani-znecistení-ovzdusi-1417.html>
- [27] MATĚJKA, V., P. KOVÁŘ, P. BÁBKOVÁ, J. PŘIKRYL, K. MAMULOVÁ-KUTLÁKOVÁ a P. ČAPKOVÁ. Utilization of Photoactice Kaolinite/TiO₂ Composite in Cement-Based Building Materials. [online]. [cit. 2012-03-21]. Dostupné z: www.sciencedirect.com

- [28] LIŠKA, František. *Deriváty kyseliny uhličitě* [online]. Praha [cit. 2012-02-05]. Dostupné z: <http://uoch.vscht.cz/cz/download/Uhlicita.pdf>. Studijní materiál. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [29] MACHOVIČ, Vladimír. Vibrační spektroskopie jílových minerálů. *Česká společnost pro výzkum a využití jílu: Informátor* [online]. 2009, č. 41, s. 1-4 [cit. 2012-03-27]. Dostupné z: <http://www.czechclaygroup.cz/informatory/informator41.pdf>
- [30] Infračervená spektroskopie. *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2012-03-27]. Dostupné z: <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm#Techniky>
- [31] Výzkumný program centra NANOPIN. CENTRUM PRO NANOPOVRCHOVÉ INŽENÝRSTVÍ. *NANOPIN* [online]. 2006 [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01a.html
- [32] Močovina. *Diplomová práce Ivony Procházkové* [online]. [cit. 2012-05-03]. Dostupné z: <http://hugo.chemi.muni.cz/laboratore/lessons/Karboxyloveslouceni/html/mocovina.htm>
- [33] RAJALAKSHMI, T., R. S. QHALID FAREED, R. Dhanasekaran DHANASEKARAN, P RAMASAMY, Jacob THOMAS a K. SRINIVASAN. Characterization of urea single crystals. *Material Science of Engineering* [online]. 1996, B39, s. 111-115 [cit. 2012-05-15]. Dostupné z: www.sciencedirect.com